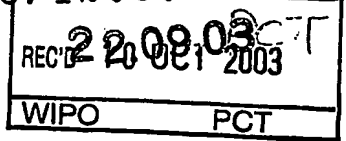


PCT/JP 03/12080



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 5 6 2 9 1  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 5 6 2 9 1 ]

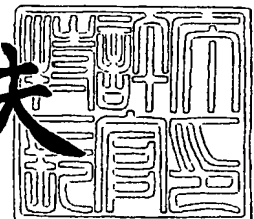
出 願 人  
Applicant(s): 日 本 電 気 株 式 会 社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 34002281

【提出日】 平成14年12月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/768  
H01L 21/3205

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 植木 誠

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 廣井 政幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 五十嵐 信行

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 林 喜宏

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083839

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 泰男

【電話番号】 03-5443-8461

【選任した代理人】

【識別番号】 100109139

【弁理士】

【氏名又は名称】 今井 孝弘

【電話番号】 03-5443-8461

【選任した代理人】

【識別番号】 100111062

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 直篤

【電話番号】 03-5443-8461

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007191

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0116381

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 配線用金属、半導体装置およびこれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cu（銅）を主成分とする多結晶とCu以外の添加元素とを含有する配線用金属であって、

前記添加元素の濃度が、前記多結晶を構成する結晶粒の結晶粒界および結晶粒界近傍において、該結晶粒内部よりも大きいことを特徴とする配線用金属。

【請求項2】 前記添加元素が、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）、Hf（ハフニウム）、Cr（クロム）、Co（コバルト）、Al（アルミニウム）、Sn（錫）、Ni（ニッケル）、Mg（マグネシウム）およびAg（銀）のいずれか1以上の元素であることを特徴とする、請求項1に記載の配線用金属。

【請求項3】 前記結晶粒界および前記結晶粒界近傍は、Ti、Zr、Hf、Cr、Co、Al、Sn、Ni、MgおよびAgのいずれか1以上の元素とCuとの金属間化合物で形成されることを特徴とする、請求項1に記載の配線用金属。

【請求項4】 前記結晶粒界および前記結晶粒界近傍は、Ti、Zr、Hf、Cr、Co、Al、Sn、Ni、MgおよびAgのいずれか1以上の元素の酸化物を含有することを特徴とする、請求項1に記載の配線用金属。

【請求項5】 前記結晶粒内部の前記添加元素の濃度が0.1原子%以下であることを特徴とする、請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の配線用金属。

【請求項6】 半導体素子が形成された基板上に、Cuを主成分とする多結晶とCu以外の添加元素とを含有する金属配線を有する半導体装置であって、

前記金属配線は、請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の配線用金属からなることを特徴とする半導体装置。

【請求項7】 Cuを主成分とする多結晶とCu以外の添加元素とを含有する配線用金属の製造方法であって、

前記Cuを主成分とする多結晶を形成するCu多結晶形成工程と、

前記Cu多結晶に前記添加元素からなる層を形成する添加元素層形成工程と、

前記添加元素を前記Cu多結晶中に拡散させる添加元素拡散工程と、  
を有することを特徴とする配線用金属の製造方法。

【請求項8】 前記Cu多結晶が形成された基板を加熱する加熱工程と、前記添加元素層形成工程と、前記添加元素拡散工程と、を同時に行うことを特徴とする、請求項7に記載の配線用金属の製造方法。

【請求項9】 前記添加元素は、Ti、Zr、Hf、Cr、Co、Al、Sn、Ni、MgおよびAgのいずれか1以上の元素であることを特徴とする、請求項7または請求項8に記載の配線用金属の製造方法。

【請求項10】 半導体素子が形成された基板上に、Cuを主成分とする多結晶とCu以外の添加元素とを含有する金属配線を有する半導体装置の製造方法であって、

前記Cuを主成分とする多結晶を形成するCu多結晶形成工程と、  
前記Cu多結晶に前記添加元素からなる層を形成する添加元素層形成工程と、  
前記添加元素を前記Cu多結晶中に拡散させる添加元素拡散工程と、  
を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項11】 半導体素子が形成された基板上に、Cuを主成分とする多結晶とCu以外の添加元素とを含有する金属配線を有する半導体装置の製造方法であって、

前記基板上に絶縁膜を形成する絶縁膜形成工程と、  
前記絶縁膜に、溝および孔の少なくともいずれかからなる配線用の凹部を形成する配線用凹部形成工程と、  
前記配線用凹部を埋め込むようにCuを成膜するCu成膜工程と、  
前記配線用凹部に埋め込まれたCu以外の余剰なCuを化学機械研磨によって除去する余剰Cu除去工程と、  
前記成膜されたCuに前記添加元素からなる層を形成する添加元素層形成工程と、  
前記添加元素を成膜されたCu中に拡散させる添加元素拡散工程と、  
前記添加元素層から余剰な添加元素を除去する余剰添加元素除去工程と、  
を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 半導体素子が形成された基板上に、Cu を主成分とする多結晶と Cu 以外の添加元素とを含有する金属配線を有する半導体装置の製造方法であって、

前記基板上に絶縁膜を形成する絶縁膜形成工程と、

前記絶縁膜に、溝および孔の少なくともいずれかからなる配線用の凹部を形成する配線用凹部形成工程と、

前記配線用凹部を含めた前記絶縁膜上に、Cu の拡散を防止するバリアメタル膜を成膜するバリアメタル膜成膜工程と、

前記配線用凹部の前記バリアメタル膜上に、Cu を埋め込むように成膜する Cu 成膜工程と、

前記配線用凹部に埋め込まれた Cu 以外の余剰な Cu を化学機械研磨によって除去する余剰 Cu 除去工程と、

前記配線用凹部に埋め込まれたバリアメタル膜以外の余剰なバリアメタル膜を化学機械研磨によって余剰除去するバリアメタル膜除去工程と、

前記成膜された Cu に添加元素からなる層を形成する添加元素層形成工程と、

前記添加元素を成膜された Cu 中に拡散させる添加元素拡散工程と、

前記添加元素層から余剰な添加元素を除去する余剰添加元素除去工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 前記余剰 Cu 除去工程の前に、前記添加元素層形成工程、前記添加元素拡散工程、および、前記余剰添加元素除去工程を行うことを特徴とする、請求項 11 または請求項 12 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 前記余剰 Cu 除去工程の後に、前記添加元素層形成工程、前記添加元素拡散工程、および、前記余剰添加元素除去工程を行うことを特徴とする、請求項 11 または請求項 12 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 15】 前記基板を加熱する加熱工程と、前記添加元素層形成工程と、前記添加元素拡散工程と、が同時に行われることを特徴とする請求項 10 乃至請求項 14 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記添加元素は、Ti、Zr、Hf、Cr、Co、Al、Sn、Ni、MgおよびAgのいずれか1以上の元素であることを特徴とする、請求項10乃至請求項15のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、配線用金属およびこれを用いた半導体装置に関し、特に信頼性の高い銅配線用金属の構造、これを用いた半導体装置、およびこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体装置の配線材料にはアルミニウム（Al）もしくはAl合金が広く用いられてきた。しかし、半導体装置の微細化および高速化の進行に伴い、配線における伝送遅延を改善するうえで、配線材料としてより抵抗率の低い銅（Cu）が用いられるようになってきた。また、Cuの融点は1083℃でありAlの660℃に対して高く、一般にエレクトロマイグレーション（Electromigration: EM）耐性が高く、信頼性の面でも優れていると言われている。

【0003】

Cu配線を形成する場合には、ドライエッチングによる加工が困難であるため、一般にダマシン法が用いられている。ダマシン法は、半導体基板上に形成された絶縁膜上に配線用の溝を形成し、その溝にCuを埋設し、その配線溝に埋設されたCu以外の余剰なCuを研磨することでCu配線を形成する方法である。

【0004】

また、Cuを配線材料として用いるためには、Cuの絶縁膜中への拡散およびCuの腐食を防止するために、Cuの周囲にバリアメタル膜を設ける必要がある。以下に、現在一般に用いられている、Cu配線を有する半導体装置の製造方法を、図面を参照して説明する。

【0005】

まず、図 9 に示される従来の半導体装置の製造方法を説明する。図 9 a はこの上に上層配線が形成される下層配線を示している。この下層配線部分も下記に示される上層配線と同様のプロセスを用いて形成できる。

#### 【0006】

この下層配線上に絶縁膜 1 b を成膜し（図 9 b）、その後リソグラフィーと異方性エッチングによって、絶縁膜中に配線溝および配線孔を形成する（図 9 c）。その後、導体膜であるバリアメタル膜 3 b を形成し（図 9 d）、Cu 4 b を埋め込む（図 9 e）。

#### 【0007】

次に、化学機械研磨（Chemical Mechanical Polishing：CMP）によって配線溝もしくは配線孔以外の余剰な Cu およびバリアメタル膜 3 b を除去し（図 9 f）、絶縁体であるバリア絶縁膜 8 b を成膜する（図 9 g）。このようにして、下面および側面を導体であるバリアメタル膜 3 b で、上面を絶縁体であるバリア絶縁膜 8 b で覆われた Cu 配線構造が形成される。

#### 【0008】

ここで、特許文献 1 において、あるビア（配線孔、接続孔ともいう。）径に対して、配線（配線溝）幅が 7 倍以上のときに、ビア下およびビア中でのボイド（空洞）生成による断線不良が生じ、150℃付近で断線不良が最も加速されると報告されている。同様に、非特許文献 1 においても、ビアが接続する下層配線が太幅のとき、接続部となる下層配線表面でボイドが生じており、190℃の恒温保管で断線不良が最も加速すると報告されている。

#### 【0009】

次に、図 10 に示される従来の半導体装置の製造方法を説明する。図 10 は、特許文献 2 などで示されている合金スパッタターゲットを用いた場合の銅合金配線の形成方法を示している。図 10 a はこの上に上層配線が形成される下層配線を示している。この下層配線部分も下記に示される上層と同様のプロセスを用いて形成できる。

#### 【0010】

この下層配線上に絶縁膜 1 b を成膜し（図 10 b）、その後リソグラフィーと



異方性エッチングによって、絶縁膜 1 b 中に配線溝および配線孔を形成する (図 10 c)。その後、導体膜であるバリアメタル膜 3 b を形成する。さらに、配線溝および配線孔を埋め込む際の電極となる合金シード層 10 b を、Cu 合金ターゲットを用い、スパッタ法により形成する (図 10 d)。その後、めっき法または化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD 法) により Cu 4 b を埋め込む (図 10 e)。

#### 【0011】

次に、熱処理により合金シード層 10 b 中の添加元素を Cu 4 b 中に拡散させ、Cu 4 b を合金化させる (図 10 f)。次に、CMP によって配線溝および配線孔以外の余剰な Cu 合金 6 c およびバリアメタル膜 3 b を除去し (図 10 g)、絶縁体であるバリア絶縁膜 8 b を成膜する (図 10 h)。このようにして、下面および側面を導体であるバリアメタル膜 3 b で、上面を絶縁体であるバリア絶縁膜 8 b で覆われた Cu 配線構造が形成される。

#### 【0012】

また、特許文献 3 において、半導体装置の金属配線を形成する際に、CuSn 合金シード層を用いた場合が説明されている。

#### 【特許文献 1】

特開 2001-298084

#### 【特許文献 2】

特開 2000-150522

#### 【特許文献 3】

特開 2000-208517

#### 【非特許文献 1】

「ストレスインデュースト ヴォイディング アンダー ビアス コネクテッド トゥ ワイド Cu メタル リーズ (Stress-Induced Voiding Under Vias Connected To Wide Cu Metal Leads)」、プロシーディング オブ アイイーイーイー インターナショナル リライアビリティ フィジクス シンポジウム 2002 (Proceeding of IEEE International Reliability Physics Symposium 2002)、アメリカ合衆国 (USA)、ジ エレクトロン デバイス ソサ

イエティ アンド ザ リライアビリティ ソサイエティ オブ ジ インステ  
イチュート オブ エレクトリカル アンド エレクトロニクス エンジニアズ  
、インク (The Electron Device Society and The Reliability Society of the  
Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc)、 2002 年 4 月  
7 日発行 (April 7, 2002)、 p 312-321

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

図 9 に示すように形成される Cu 配線の信頼性に関して、EM 耐性ととも  
に、ストレスマイグレーション (Stress induced migration : SM) によるボ  
イド形成が重要な問題となってきた。Cu と絶縁膜の熱膨張係数の違いから  
生じる Cu 配線部に加わる引っ張り応力がボイド形成の原動力となっている。

#### 【0014】

これに対し、上記特許文献 1 および上記非特許文献 1 に記載のように、ボ  
イド形成による断線不良が生じる。このようなストレスに起因する不良は、素  
子微細化によりビア径がさらに縮小されたときに、ますます顕著になること  
が予想される。

#### 【0015】

また、EM や SM の対策として、これまで、Cu 配線の合金化が多数検討さ  
れている。合金化では、Cu の金属組成を変えることで Cu のマイグレーション耐  
性を高めることができる。

#### 【0016】

しかしながら、上記特許文献 3 のように、図 10 に示した方法で形成した Cu  
合金配線では、以下のような課題を有している。すなわち、合金シード層 10b  
を形成した場合には、合金シード層 10b 中の添加元素を、熱処理により Cu 4  
b 中に拡散させることで、Cu 合金が形成される。一方、合金シード層 10b 中  
の添加元素は、熱処理により Cu 4 b 中に拡散し、一部は Cu 結晶粒 6c の結晶  
粒界 7b に析出するが、多くは Cu 結晶粒 6c 中に残存する。この Cu 結晶粒 6  
c 中に残存する添加元素の影響で電子散乱が起きる。

## 【0017】

また、熱処理によりCu結晶粒が小さくなったことによる電子の粒界散乱の影響で、形成したCu合金配線の抵抗率が上昇してしまう。

## 【0018】

また、熱処理により合金シード層10b中の添加元素がCu4b中に一様に拡散すればよいが、Cu4b中への添加元素の拡散速度が遅い場合には、熱処理を施した後も合金シード層10b中に添加元素が多く残存することになる。この場合、合金シード層10b中に多く残存する添加元素の影響で、Cu配線の抵抗率が上昇するとともに、さらに上層の配線を形成するための熱処理によりバルクCu6c中の添加元素の濃度プロファイルが変化し得るため、多層配線形成時の熱サイクルに対して不安定になる。

## 【0019】

さらに、合金シード層10b中の添加元素の影響によって、Cu6c結晶粒の成長が抑制される。特に添加元素がCu結晶粒界に析出するような場合には、析出した添加元素の影響による粒界のピンニングが起こり、熱処理におけるCu結晶粒成長が抑制される。その結果、Cu結晶粒径が小さくなるため、Cu配線の抵抗率を上昇させると共に、EMやSMなどの配線信頼性にも影響を与える。

## 【0020】

また、Cu合金シード層10bをスパッタ法により形成した場合には、スパッタによるCuの埋め込み性が配線溝および配線孔の幅により異なるため、不具合が生じる。すなわち、細幅配線においては、スパッタの埋め込み性が悪化するため、配線溝の底に堆積する合金シード層10bの膜厚が薄くなる。そのため、細幅の配線溝では、配線溝中の添加元素の濃度が太幅の配線溝に比べて相対的に小さくなる。その結果、細幅の配線溝は太幅の配線溝に比べてCu配線の抵抗率が低くなる。このように、合金シード層10bをスパッタ法により形成した場合には、添加元素の濃度が配線溝の幅によって異なるため、Cu配線の抵抗率が配線溝の幅によってばらつくことになる。

## 【0021】

さらに、上記した特許文献3には、CuSn合金シード層を用いた場合に、バ

リアメタル膜と合金シード層との密着性が悪化することが報告されている。このように、バリアメタル膜 3b と合金シード層 10 との密着性の確保も重要な課題となっている。

#### 【0022】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、配線遅延が改善され、高性能で、かつ SM 耐性および EM 耐性に優れた、信頼性の高い配線用金属とこの配線用金属を用いた半導体装置、およびそれらの製造方法を提供することにある。

#### 【0023】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、Cu（銅）を主成分とする多結晶と Cu 以外の添加元素とを含有する配線用金属であって、前記添加元素の濃度が、前記多結晶を構成する結晶粒の結晶粒界および結晶粒界近傍において、該結晶粒内部よりも大きいことに特徴を有する。

#### 【0024】

この発明によれば、配線用金属の SM、EM の拡散経路となっている Cu 結晶粒界および結晶粒界近傍に高濃度に添加元素を導入することにより、Cu 結晶粒界に沿った Cu のマイグレーションを抑制でき、配線用金属の信頼性を向上できる。さらに、この発明により、配線遅延が改善され、高性能である配線用金属を提供することができる。

#### 【0025】

上記本発明の配線用金属は、前記添加元素が、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）、Hf（ハフニウム）、Cr（クロム）、Co（コバルト）、Al（アルミニウム）、Sn（錫）、Ni（ニッケル）、Mg（マグネシウム）および Ag（銀）のいずれか 1 以上の元素であることに特徴を有する。

#### 【0026】

この発明によれば、Cu を主成分とした配線用金属中に、Cu 中の固溶限が 1 atomic % 以下で、Cu 結晶粒界での拡散係数が大きい所定の元素を添加するので、上記した Cu 結晶粒界および結晶粒界近傍に、高濃度に添加元素を導入することができる。そのため、Cu 結晶粒界に沿った Cu のマイグレーションを

抑制でき、配線用金属の信頼性を向上できる。

【0027】

上記本発明の配線用金属は、前記結晶粒界および前記結晶粒界近傍は、Ti、Zr、Hf、Cr、Co、Al、Sn、Ni、MgおよびAgのいずれか1以上の元素とCuとの金属間化合物で形成されることに特徴を有する。

【0028】

この発明によれば、SM、EMの拡散経路となっているCu結晶粒界および結晶粒界近傍（Cu結晶粒の最表面）に、安定な金属間化合物を形成することで、Cu結晶粒界に沿ったCuのマイグレーションを抑制でき、配線用金属の信頼性を向上できる。

【0029】

上記本発明の配線用金属は、前記結晶粒界および前記結晶粒界近傍は、Ti、Zr、Hf、Cr、Co、Al、Sn、Ni、MgおよびAgのいずれか1以上の元素の酸化物を含有することに特徴を有する。

【0030】

この発明によれば、SM、EMの拡散経路となっているCu結晶粒界および結晶粒界近傍（Cu結晶粒の最表面）に、安定な金属酸化物を形成することで、Cu結晶粒界に沿ったCuのマイグレーションを抑制でき、配線用金属の信頼性を向上できる。

【0031】

上記本発明の配線用金属は、前記結晶粒内部の前記添加元素の濃度が0.1原子%以下であることに特徴を有する。

【0032】

この発明によれば、SM、EMの拡散経路となっているCu結晶粒界および結晶粒界近傍に高濃度に添加元素を導入し、一方、結晶粒内部には0.1原子%以下の極微量の添加元素を含有している構成とすることにより、Cu結晶粒界に沿ったCuのマイグレーションを抑制でき、配線用金属の信頼性を向上できる。

【0033】

上記課題を解決するために、本発明は、半導体素子が形成された基板上に、C

uを主成分とする多結晶とCu以外の添加元素とを含有する金属配線を有する半導体装置であって、前記金属配線は、上述の配線用金属からなることに特徴を有する。

#### 【0034】

この発明によれば、半導体装置の金属配線のSM、EMの拡散経路となっているCu結晶粒界および結晶粒界近傍に、高濃度に添加元素を導入することにより、Cu結晶粒界に沿ったCuのマイグレーションを抑制でき、金属配線の信頼性を向上できる。さらに、この発明により、配線遅延が改善され、高性能である金属配線を有する半導体装置を提供することができる。

#### 【0035】

上記課題を解決するために、本発明は、Cuを主成分とする多結晶とCu以外の添加元素とを含有する配線用金属の製造方法であって、前記Cuを主成分とする多結晶を形成するCu多結晶形成工程と、前記Cu多結晶に前記添加元素からなる層を形成する添加元素層形成工程と、前記添加元素を前記Cu多結晶中に拡散させる添加元素拡散工程と、を有することに特徴を有する。

#### 【0036】

この発明によれば、Cu多結晶形成工程でCu結晶粒を成長させ、そのCu多結晶に添加元素を導入するため、添加元素を数%混入したスパッタターゲットを用いてCu合金シード層を成膜した場合にみられるような、熱処理での添加元素の影響によるCu結晶粒成長の抑制が起こらない。また、バルクCu中には添加元素がほとんど存在しないため、添加元素によるバルクCu中の電子散乱が抑制され、Cu配線用金属の抵抗を低減できる。この結果、配線遅延が改善され、高性能で、かつSM耐性およびEM耐性に優れた、信頼性の高い配線用金属を提供することができる。

#### 【0037】

上記本発明の配線用金属の製造方法は、前記Cu多結晶が形成された基板を加熱する加熱工程と、前記添加元素層形成工程と、前記添加元素拡散工程と、を同時に行うことに特徴を有する。

#### 【0038】

この発明によれば、上述した作用に加えて、これらの各工程を同時に行うことにより、工程を省略して、配線用金属の製造を簡略化することができる。

#### 【0039】

上記本発明の配線用金属の製造方法は、前記添加元素は、Ti、Zr、Hf、Cr、Co、Al、Sn、Ni、MgおよびAgのいずれか1以上の元素であることに特徴を有する。

#### 【0040】

この発明によれば、Cuを主成分とした配線用金属中に、Cu中の固溶限が1 atomic %以下で、Cu結晶粒界での拡散係数が大きい所定の元素を添加するので、Cu結晶粒界および結晶粒界近傍に、高濃度に添加元素を導入することができる。そのため、Cu結晶粒界に沿ったCuのマイグレーションを抑制でき、配線用金属の信頼性を向上できる。

#### 【0041】

上記課題を解決するために、本発明は、半導体素子が形成された基板上に、Cuを主成分とする多結晶とCu以外の添加元素とを含有する金属配線を有する半導体装置の製造方法であって、前記Cuを主成分とする多結晶を形成するCu多結晶形成工程と、前記Cu多結晶に前記添加元素からなる層を形成する添加元素層形成工程と、前記添加元素を前記Cu多結晶中に拡散させる添加元素拡散工程と、を有することに特徴を有する。

#### 【0042】

この発明によれば、Cu多結晶形成工程でCu結晶粒を成長させ、そのCu多結晶に添加元素を導入するため、添加元素を数%混入したスパッタターゲットを用いてCu合金シード層を成膜した場合にみられるような、熱処理での添加元素の影響によるCu結晶粒成長の抑制が起こらない。また、バルクCu中には添加元素がほとんど存在しないため、添加元素によるバルクCu中の電子散乱が抑制され、半導体装置におけるCu配線の抵抗を低減できる。この結果、配線遅延が改善され、高性能で、かつSM耐性およびEM耐性に優れた、信頼性の高い金属配線を有する半導体装置を提供することができる。

#### 【0043】

上記課題を解決する本発明は、半導体素子が形成された基板の上に、Cuを主成分とする多結晶とCu以外の添加元素とを含有する金属配線を有する半導体装置の製造方法であって、前記基板の上に絶縁膜を形成する絶縁膜形成工程と、前記絶縁膜に、溝および孔の少なくともいずれかからなる配線用の凹部を形成する配線用凹部形成工程と、前記配線用凹部を埋め込むようにCuを成膜するCu成膜工程と、前記配線用凹部に埋め込まれたCu以外の余剰なCuを化学機械研磨によって除去する余剰Cu除去工程と、前記成膜されたCu上に前記添加元素からなる層を形成する添加元素層形成工程と、前記添加元素を成膜されたCu中に拡散させる添加元素拡散工程と、前記添加元素層から余剰な添加元素を除去する余剰添加元素除去工程と、を有することに特徴を有する。

#### 【0044】

この発明によれば、Cu多結晶を形成する工程でCu結晶粒を成長させ、そのCu多結晶に添加元素を導入する。このため、添加元素を数%混入したスパッタターゲットを用いてCu合金シード層を成膜した場合にみられるような、熱処理による添加元素の影響によるCu結晶粒成長の抑制が起こらない。また、バルクCu中（Cu結晶粒内部）には添加元素がほとんど存在しないため、添加元素によるバルクCu中の電子散乱が抑制され、半導体装置のCu配線の抵抗を低減できる。さらに、本発明によれば、Cuを埋め込んだ後で上層より添加元素を導入する（Cu中に拡散させる）ため、スパッタターゲットを用いてCu合金シード層を成膜し、配線溝および配線孔をCuで埋め込む場合にみられるような、各溝や各孔でCuの埋め込み性が異なることによる添加元素の濃度の差が生じ難くなる。その結果、Cu配線の抵抗率が配線溝の幅によってばらつくことがなくなる。

#### 【0045】

上記課題を解決する本発明は、半導体素子が形成された基板の上に、Cuを主成分とする多結晶とCu以外の添加元素とを含有する金属配線を有する半導体装置の製造方法であって、前記基板の上に絶縁膜を形成する絶縁膜形成工程と、前記絶縁膜に、溝および孔の少なくともいずれかからなる配線用の凹部を形成する配線用凹部形成工程と、前記配線用凹部を含めた前記絶縁膜上に、Cuの拡散を防止するバリアメタル膜を成膜するバリアメタル膜成膜工程と、前記配線用凹部の前



記バリアメタル膜上に、Cuを埋め込むように成膜するCu成膜工程と、前記配線用凹部に埋め込まれたCu以外の余剰なCuを化学機械研磨によって除去する余剰Cu除去工程と、前記配線用凹部に埋め込まれたバリアメタル膜以外の余剰なバリアメタル膜を化学機械研磨によって余剰除去するバリアメタル膜除去工程と、成膜されたCuに添加元素からなる層を形成する添加元素層形成工程と、前記添加元素を成膜されたCu中に拡散させる添加元素拡散工程と、前記添加元素層から余剰な添加元素を除去する余剰添加元素除去工程と、を有することに特徴を有する。

#### 【0046】

この発明によれば、Cu多結晶形成工程でCu結晶粒を成長させ、そのCu多結晶に添加元素を導入するため、熱処理での添加元素の影響によるCu結晶粒成長の抑制が起こらない。また、バルクCu中には添加元素がほとんど存在しないため、添加元素によるバルクCu中の電子散乱が抑制され、半導体装置のCu配線の抵抗を低減できる。また、Cuを埋め込んだ後で上層より添加元素を導入するため、Cu配線における添加元素の濃度の差が生じ難くなり、Cu配線の抵抗率が配線溝の幅によってばらつくことがなくなる。さらに、Cuと絶縁膜との間にバリアメタル膜を設けるため、Cuが絶縁膜中に拡散すること、およびCuの腐食を防止することができる。

#### 【0047】

上記本発明の半導体装置の製造方法は、前記余剰Cu除去工程の前に、添加元素層形成工程、添加元素拡散工程、および、余剰添加元素除去工程を行うことに特徴を有する。

#### 【0048】

この発明によれば、Cu結晶粒界および結晶粒界近傍に、Cuと添加元素との安定な金属間化合物が形成されることにより、EM耐性、SM耐性が向上し、半導体装置の配線の信頼性が高まる。

#### 【0049】

上記本発明の半導体装置の製造方法は、前記余剰Cu除去工程の後に、添加元素層形成工程、添加元素拡散工程、および、余剰添加元素除去工程を行うことに

特徴を有する。

【0050】

この発明によれば、余剰Cu除去工程の後に、添加元素層形成工程、添加元素拡散工程、および、余剰添加元素除去工程を行うことにより、配線用金属であるCuの上に形成される層と接するCu結晶粒表面に、Cuと添加元素との安定な金属間化合物が形成される。この結果、配線用金属であるCuと上層との密着性が向上し、半導体装置の配線の信頼性が高まる。

【0051】

上記本発明の半導体装置の製造方法は、前記基板を加熱する加熱工程と、前記添加元素層形成工程と、前記添加元素拡散工程と、が同時に行われることに特徴を有する。

【0052】

この発明によれば、上述した作用に加えて、これらの各工程を同時に行うことにより、工程を省略して、半導体装置の製造を簡略化することができる。

【0053】

上記本発明の半導体装置の製造方法は、前記添加元素は、Ti、Zr、Hf、Cr、Co、Al、Sn、Ni、MgおよびAgのいずれか1以上の元素であることに特徴を有する。

【0054】

この発明によれば、Cuを主成分とした半導体装置の金属配線中に、Cu中の固溶限が1 atomic %以下で、Cu結晶粒界における拡散係数が大きい所定の元素を添加するので、Cu結晶粒界および結晶粒界近傍に、高濃度に添加元素を導入することができる。そのため、Cu結晶粒界に沿ったCuのマイグレーションを抑制でき、半導体装置の金属配線の信頼性を向上できる。

【0055】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0056】

(第1実施形態)

本発明の第1実施形態にかかる半導体装置のCu配線構造について、図1を参照して説明する。

#### 【0057】

図1に示す半導体装置のCu配線構造は、絶縁膜1a、バリアメタル膜3a、Cu4aおよびバリア絶縁膜8aからなる下層の配線と、絶縁膜1b、バリアメタル膜3b、Cu結晶粒6b、Cu結晶粒界及びその近傍7b、およびバリア絶縁膜8bからなる上層の配線とから構成される。なお、下層の配線のCu4aは、上層の配線のCu結晶粒6bとCu結晶粒界及びその近傍7bと同様に構成される。

#### 【0058】

そして、第1実施形態においては、Cu結晶粒6bの粒界およびその近傍、Cu結晶粒6bとバリアメタル膜3bとの界面およびその近傍（7bとして示す）に、多くの添加元素、Cuと添加元素とからなる金属間化合物、添加元素の酸化物の少なくともいずれかが析出している構造を特徴とする。

#### 【0059】

Cu金属配線は、Cu以外の金属元素が添加されたCuの多結晶からなる。多結晶を構成するCu結晶粒6bは、結晶粒成長が抑制されず、1μmから10μm程度で平均的かつ適度な大きさのCu結晶粒からなる。

#### 【0060】

そして、Cu結晶粒界7b、Cu結晶粒6bとバリアメタル膜3bとの界面7bが、添加元素または添加元素を含む化合物（Cuとの金属間化合物、酸化物等）が析出した構造となっている。また、Cu結晶粒界等に加えて、Cu結晶粒界近傍7bに添加元素とCuとの金属間化合物等が形成された構造となっている。なお、ここでいうCu結晶粒界近傍とは、Cu結晶粒6bの結晶粒表面から内部に10nm程度の位置を示す。

#### 【0061】

Cu結晶粒6bの粒界及び粒界近傍7bにおける添加元素の濃度は、特に限定されないが、Cu結晶粒6bの粒界及び粒界近傍7bには、少なくともCu結晶粒6b内部よりも多くの添加元素が存在している。具体的には、Cu結晶粒6b

の粒界及び粒界近傍 7 b における添加元素の濃度は、Cu 結晶粒 6 b 内部における添加元素の濃度の 2 ~ 1000 倍程度、好ましくは 10 ~ 100 倍程度である。

。

#### 【0062】

Cu 結晶粒界及びその近傍 7 b における添加元素濃度は、例えば、X線分光により測定することが可能である。この測定方法は、Cu 結晶粒界及びその近傍 7 b の添加元素濃度が 0.1 原子% (以下、原子%を atomic %とする。) 以上であれば検出できる。

#### 【0063】

一方、Cu 結晶粒内部 6 b、言い換えるとバルク Cu 6 b は、0.1 atomic % 以下の添加元素が存在するのみで、純 Cu に近い状態である。なお、ここでいう Cu 結晶粒内部とは、Cu 結晶粒から上述の Cu 結晶粒界近傍を除いた部分をいう。

#### 【0064】

Cu 結晶粒内部 6 b における添加元素濃度は、例えば、二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS)、X線分光等により測定することが可能である。SIMS は、SIMS で用いるビーム径 (通常数十  $\mu\text{m}$ ) に比べて、測定する Cu 結晶粒径が大きい場合に用いることができる。Cu 結晶粒径がこれよりも小さい場合には、SIMS により結晶粒界及び Cu 結晶粒内部での平均的な濃度を求め、上述の Cu 結晶粒界及び粒界近傍 7 b における添加元素濃度を求めることにより、Cu 結晶粒内部の添加元素濃度を推定することができる。また、Cu 結晶表面からの X線分光により、1 atomic % 以上であれば添加元素濃度を測定することができる。なお、X線分光による検出感度は、0.1 atomic % 程度である。

#### 【0065】

このように、Cu 結晶粒の粒界及び粒界近傍 7 b の位置においては、Cu 結晶粒内部 6 b よりも添加元素の濃度 (含有量) が高く構成されている。

#### 【0066】

また、添加元素は、Cu 中の固溶限が 1 atomic % 以下で、Cu 結晶粒界

での拡散係数が大きいものが用いられる。添加元素のCuバルク中における拡散係数は大きくなくてもよい。添加元素としては、特にチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、クロム(Cr)、コバルト(Co)を用いることが好ましい。添加元素としては、その他に、アルミニウム(Al)、錫(Sn)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)および銀(Ag)を用いることができる。

#### 【0067】

こうしたCu配線構造においては、従来技術におけるバルクCu6c中に残存する添加元素による電子散乱の影響と、結晶粒が小さくなったことによる電子の粒界散乱の影響でCu配線の抵抗率が增大するという問題が生じない。また、こうしたCu金属配線の構造により、バルクCu6b中の添加元素による電子散乱が抑制でき、配線の伝送遅延を改善できる。また、ボイド形成のCuの拡散経路となっているCu結晶粒界およびその結晶粒界面近傍7bには、添加元素あるいは添加元素を含む化合物が析出することにより、Cuの拡散が抑制される。

#### 【0068】

さらに、添加元素としてCuよりも還元性が高く、酸化されやすい元素を用いた場合には、仮にCu金属配線が酸素や水蒸気にさらされたとしても、粒界に存在する添加元素がまず酸化され、この酸化された添加元素がCuの酸化を防止するバリアとして働くため、Cuの酸化防止および腐食防止の作用がある。また、Cu表面にCuよりも還元性が高く、酸化されやすい元素の層を形成することにより、熱処理におけるCuの酸化を抑制する作用や、Cu結晶粒表面及びCu結晶粒内部に存在する酸素や不純物のゲッターリング作用がある。

#### 【0069】

ここで、Cu配線の信頼性上問題となるCuのマイグレーション経路として、EMに関しては、バルクCu中の拡散よりも、Cu結晶粒とバリア絶縁膜との界面、あるいはCu結晶粒界における拡散が支配的であることが、非特許文献2（「Electromigration path in Cu thin-film lines」、アプライド フィジクス レターズ(Applied Physics Letters)、アメリカ合衆国(USA)、アメリカ

ン インスティテュート オブ フィジクス(American Institute of Physics)、  
1999年5月17日発行(May 17, 1999)、74巻(Vol.74)、P. 29  
45-2947)などで示されている。

#### 【0070】

また、SMに関しても、SMによるボイドが結晶粒界で形成されることから、Cu結晶粒界が拡散経路になっていると考えられる。このことから、界面・粒界拡散を抑制することがCu金属配線の信頼性の向上に重要と考えられる。したがって、合金化によりCu金属配線の信頼性が向上するのは、添加した不純物元素がCu結晶粒と他の層との界面あるいはCu結晶粒界に析出することにより、Cu結晶粒と他の層との界面およびCu結晶粒界を介したCuの拡散を抑制しているためと考えられる。

#### 【0071】

本発明においては、バルクCuの合金化を抑制し、Cu結晶粒と他の層との界面およびCu結晶粒界にのみ添加元素を導入することで、Cu配線の抵抗上昇を抑制し、EM、SM耐性のある高信頼性のCu金属配線を提供することを実現している。

#### 【0072】

次に、第1実施形態のCu配線を有する半導体装置の製造方法について、図2を参照して説明する。

#### 【0073】

図2aはこの上に上層配線が形成される下層配線を示している。この下層配線部分も下記に示される上層配線と同様のプロセスを用いて形成できる。

#### 【0074】

この下層配線上に絶縁膜1bを成膜し(図2b)、その後リソグラフィと異方性エッチングによって、絶縁膜1b中に配線溝および配線孔を形成する(図2c)。その後、形成された配線溝および配線孔にバリアメタル膜3bを形成し、Cu4bを埋め込む(図2d)。次に、Cuを粒成長させるための熱処理を施す(図2e)。この熱処理は、400℃以下の低温で行う。好ましくは300℃以下である。このCu粒成長のための熱処理は、省くことも可能である。

## 【0075】

その後、Cu 4 b 表面に Cu 結晶中に添加する元素の層 5 b を形成する (図 2 f)。次に、Cu 結晶 4 b 中に添加元素 5 b を拡散させるための熱処理を施す (図 2 g)。この熱処理の温度は 300℃～500℃、時間は 10 分から 1 時間に設定する。

## 【0076】

次に、ウエットエッチングにより余剰な添加元素層 5 b を除去する (図 2 h)。添加元素層 5 b の除去には、ウエットエッチングの代わりに CMP を用いてもよい。続いて CMP により配線溝および配線孔以外の余剰な Cu 6 b およびバリアメタル膜 3 b を除去する (図 2 i)。次に、表面全面に Cu の腐食、拡散を防止するバリア絶縁膜 8 b を形成する (図 2 j)。

## 【0077】

図 2 b～j を繰り返すことによりさらに上層の配線を形成できる。

## 【0078】

以上の製造方法では、添加元素層 5 b の形成 (図 2 f) と、添加元素の Cu 多結晶中への拡散 (図 2 g) とを分けて行っているが、高温で添加元素層 5 b を形成することにより、添加元素層 5 b の形成と Cu 多結晶中へ添加元素の拡散とを同時に行うことも可能である。この二つの工程を同時に行うことにより、工程の数を省略することができ、より簡便に Cu 配線を有する半導体装置を製造することができる。なお、このように二つの工程を同時に行う場合の温度および時間は、Cu 結晶中に添加元素を拡散させるための熱処理と同様にすればよい。以下に説明する各実施の態様においても同様である。

## 【0079】

また、本実施形態においては、バリアメタル膜 3 b を形成した後に Cu を埋め込んでいるが、バリアメタル膜 3 b は必須の構成ではなく、形成しなくてもよい。なお、バリアメタル膜 3 b を形成することにより、Cu 6 b が絶縁膜 1 b へ拡散することを抑制することができる。

## 【0080】

また、以上では配線溝と配線孔とを同時に形成するデュアルダマシン法を用い

て説明したが、配線溝のみ、または配線孔のみを形成するシングルダマシン法を用いたときの配線層形成にも同様に適用される。なお、本発明においては、配線溝と配線孔とを総称して配線用凹部ともいう。

#### 【0081】

##### (第2実施形態)

本発明の第2実施形態にかかる半導体装置のCu配線構造について、図3を参照して説明する。

#### 【0082】

図3に示すCu配線構造においては、第1実施形態の構造に加えて、バリア絶縁膜8bとCu結晶粒6bとの界面に、安定なCuと添加元素との金属間化合物層が形成される。このことにより、配線用金属であるCu6bとバリア絶縁膜8bとの密着性が向上し、配線の信頼性が高まる。

#### 【0083】

次に、第2実施形態のCu配線を有する半導体装置の製造方法について、図4を参照して説明する。

#### 【0084】

第2実施形態の製造方法は、CMPにより余剰なCu6bと余剰なバリアメタル3bを除去した後に添加元素層5bを形成する点で第1実施形態と異なるが、その他は同様である。

#### 【0085】

図4aはこの上に上層配線が形成される下層配線を示している。この下層配線部分も下記に示される上層配線と同様のプロセスを用いて形成できる。

#### 【0086】

この下層配線上に絶縁膜1bを成膜し(図4b)、その後リソグラフィと異方性エッチングによって、絶縁膜1b中に配線溝および配線孔を形成する(図4c)。その後バリアメタル膜3bを形成し、Cu4bを埋め込む(図4d)。次に、埋め込まれたCuの結晶粒成長のための熱処理を施す(図4e)。この熱処理は、400℃以下の低温で行う。好ましくは300℃以下である。このCu粒成長のための熱処理は、省くことも可能である。



## 【0087】

その後、CMPにより配線溝および配線孔以外の余剰なCuおよび余剰なバリアメタルを除去する（図4f）。次にCu表面にCu中に添加する元素の層5bを形成する（図4g）。次にCu中に添加元素を拡散させるための熱処理を施す（図4h）。この熱処理の温度は300℃～500℃程度、時間は10分～1時間程度に設定する。

## 【0088】

次に、ウエットエッチングにより余剰な添加元素層5bを除去する（図4i）。添加元素層5bの除去には、ウエットエッチングの代わりにCMPを用いてもよい。次に、表面全面にCuの腐食、拡散を防止するバリア絶縁膜8bを形成する（図4j）。

## 【0089】

図4b～jを繰り返すことにより、さらに上層の配線を形成できる。

## 【0090】

以上の製造方法では、添加元素層5bの形成（図4g）と添加元素のCu多結晶中への拡散（図4h）とを分けて行っているが、高温条件下で添加元素層5bを形成することにより、添加元素層5bの形成とCu多結晶中への添加元素の拡散とを同時に行うことも可能である。この二つの工程を同時に行うことにより、工程の数を省略することができ、より簡便にCu配線を有する半導体装置を製造することができる。

## 【0091】

また、以上では配線溝と配線孔を同時に形成するデュアルダマシン法を用いて説明したが、配線溝のみ、または配線孔のみを形成するシングルダマシン法を用いた場合の配線用凹部の形成にも同様に適用される。

## 【0092】

（第3実施形態）

本発明の第3実施形態にかかる半導体装置のCu配線構造について、図5を参照して説明する。

## 【0093】

図5に示す第3実施形態の構造においては、バリア絶縁膜8bを用いていない点で第2実施形態の構造と異なる。第3実施形態においては、Cu表面に安定な金属間化合物層を形成することで、Cuの酸化、腐食が防止されるため、バリア絶縁膜8bが不要になる。バリア絶縁膜8bを設けないことによりCu配線の実効誘電率が低減されるため、伝送の遅延を改善できる。

#### 【0094】

次に、第3実施形態のCu配線を有する半導体装置の製造方法について、図6を参照して説明する。

#### 【0095】

図6aはこの上に上層配線が形成される下層配線を示している。この下層配線部分も下記に示される上層配線と同様のプロセスを用いて形成できる。

#### 【0096】

この下層配線上に絶縁膜1bを成膜し(図6b)、その後リソグラフィーと異方性エッチングによって、絶縁膜1b中に配線溝および配線孔を形成する(図6c)。その後、バリア金属膜3bを形成し、Cu4bを埋め込む(図6d)。次に、Cu結晶粒成長のための熱処理を施す(図6e)。この熱処理は、400℃以下の低温で行う。好ましくは300℃以下である。このCu粒成長のための熱処理は、省くことも可能である。

#### 【0097】

その後、CMPにより配線溝および配線孔以外の余剰なCuおよびバリア金属を除去する(図6f)。次にCu表面にCu中に添加する元素の層5bを形成する(図6g)。次にCu中に添加元素を拡散させるための熱処理を施す(図6h)。この熱処理の温度は300℃～500℃、時間は10分～1時間に設定する。

#### 【0098】

次に、ウエットエッチングにより余剰な添加元素層5bを除去する(図6i)。添加元素層5bの除去には、ウエットエッチングの代わりにCMPを用いてもよい。

#### 【0099】

図 6 b ~ i を繰り返すことにより、更に上層の配線を形成できる。

#### 【0100】

以上の製造方法では、添加元素層 5 b の形成 (図 6 g) と添加元素の Cu 多結晶中への拡散 (図 6 h) とを分けて行っているが、高温で添加元素層 5 b を形成することにより、添加元素層 5 b の形成と Cu 多結晶中への添加元素の拡散とを同時に行うことも可能である。この二つの工程を同時に行うことにより、工程の数を省略することができ、より簡便に Cu 配線を有する半導体装置を製造することができる。

#### 【0101】

また、以上では配線溝と配線孔を同時に形成するデュアルダマシン法を用いて説明したが、配線溝のみ、または配線孔のみを形成するシングルダマシン法を用いた場合の配線用凹部の形成にも同様に適用される。

#### 【0102】

##### 【実施例】

以下に本発明の実施例について、図 7、図 8 を用いて説明する。

#### 【0103】

##### (実施例)

図 7、図 8 は、本発明の実施例における半導体装置の製造方法を示す断面図である。

#### 【0104】

シリコン基板 (図示しない) 上に 1000 nm の SiO<sub>2</sub> 膜 (絶縁膜) 1 a を成膜し、この上に第 1 配線層 (配線溝) をシングルダマシン法によって形成した後に、その上部にデュアルダマシン法によって第 2 配線層 (配線溝) および第 1 配線層との接続孔 (配線孔) を形成した。以下に詳細に説明する。

#### 【0105】

SiO<sub>2</sub> 膜 1 a 上 (図 7 a) に、エッチングストッパーとなる厚さ 50 nm の SiC 膜 (ストッパー絶縁膜) 2 a を成膜し、続いて第 1 配線層における配線間を絶縁する、厚さ 350 nm の SiO<sub>2</sub> 膜 (絶縁膜) 1 b を成膜し (図 7 b)、リソグラフィーとエッチングによって SiO<sub>2</sub> 膜 1 b 中に配線溝を形成した (図

7 c)。その後、基板表面全面にイオン化スパッタ法によって、Ta<sub>2</sub>N膜とTa膜からなるバリアメタル膜3 a、および100 nmのCu薄膜を形成し、このCu膜を電極として電解めっき法によってCu<sub>4</sub>aを埋め込んだ(図7 d)。

#### 【0106】

次に、Cu結晶粒成長のために窒素雰囲気中で熱処理を施した後(図7 e)、Cu表面全面に膜厚20 nmのTi膜(添加元素層)5 aをスパッタリングによって形成した(図7 f)。

#### 【0107】

続いて、窒素雰囲気中で350℃、30分間の熱処理をして、Cu表面からTiをCu中に拡散させた(図7 g)。ここで、TiはCu結晶粒界を介して拡散し、バルク内には殆ど拡散しないため、Cu結晶粒界近傍7 aにTiを多く含み、バルクCu中6 aにはTiが殆ど混入しない構造が形成される。

#### 【0108】

次に、余剰なTiをフッ酸により除去し、引き続きCMPにより、余剰なCu、Ta、Ta<sub>2</sub>Nの各層を除去した(図7 h)。この表面全面に、プラズマCVD法によって厚さ50 nmのSiCN膜(バリア絶縁膜)8 aを形成して第1配線層を形成した(図7 i)。

#### 【0109】

さらに、SiO<sub>2</sub>膜(絶縁膜)1 c、SiC膜(ストッパー絶縁膜)2 b、SiO<sub>2</sub>膜(絶縁膜)1 dを、それぞれ400 nm、50 nm、400 nmの厚さでプラズマCVD法によって成膜し(図7 j)、リソグラフィーと異方性ドライエッチングによって、SiCN膜8 aをエッチングストッパーとして、SiO<sub>2</sub>膜1 c、SiC膜2 b、SiO<sub>2</sub>膜1 dの一部を順次除去して、第1配線層—2配線層間の接続孔(配線孔)の主部を形成した(図7 k)。引き続きリソグラフィーと異方性エッチングによりSiC膜2 bをエッチングストッパーとして、SiO<sub>2</sub>膜1 cの一部を除去して、第2配線層の配線溝の主部を形成した(図8 l)。次に、第1配線層—第2配線層間の接続孔底部のSiCN膜8 aおよび第2配線溝底部のSiC膜2 bを異方性エッチングにより除去して、第1配線層の上部接続面を露出させた(図8 m)。

## 【0110】

次に、真空装置内で Ar イオンによって表面を僅かにエッチングすることによって、第1配線層-第2配線層間の接続孔の底に露出した第1配線層の表面の清浄化を行った。

## 【0111】

次に、真空を保ったまま、第2配線層の配線溝および第1配線層-第2配線層間の接続孔の内面を被覆するように、第1配線層形成と同様の手順により、イオン化スパッタ法によって、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>膜とTa膜をこの順に積層したバリアメタル膜3b、および100nmのCu薄膜を形成し、このCu薄膜をシードとして電解めっき法によってCu4bを埋め込んだ(図8n)。

## 【0112】

次に、第1配線層形成と同様に、Cu結晶粒成長のために窒素雰囲気中で熱処理を施した後(図8o)、Cu表面全面に膜厚20nmのTi膜(添加元素層)5bをスパッタリングによって形成した(図8p)。続いて、窒素雰囲気中で350℃、30分間の熱処理をして、Cu表面からTiをCu中に拡散させた(図8q)。

## 【0113】

次に、余剰なTiをフッ酸により除去し、引き続きCMPにより、余剰なCu、Ta、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>の各層を除去した(図8r)。この表面全面に、プラズマCVD法によって厚さ50nmのSiCN膜(バリア絶縁膜)8bを形成し、さらにカバー膜としてSiO<sub>2</sub>膜9を成膜した(図8s)。

## 【0114】

カバー膜9にリソグラフィーとエッチングによって第2配線層との接合部を開口した後に、Ti、TiN、Alを順次スパッタリングによって成膜して、リソグラフィーとエッチングによってAl/TiN/Ti積層膜を電気測定用パッドパターンに加工した。

## 【0115】

(比較例)

比較例として、上層及び下層の配線からなるCu配線を有する従来の半導体装

置を上述の図9に説明するように作製した。基板、絶縁膜、ストッパー絶縁膜、バリアメタル膜、バリア絶縁膜、カバー絶縁膜は、上述の実施例と同様の材料を用い、同様の厚さ、形成方法で形成した。なお、実施例における添加元素であるTiは添加しなかった。

#### 【0116】

(評価結果)

図11は、実施例及び比較例により作製した、接続孔の径が $0.2\mu\text{m}$ 、下層配線(配線溝)の幅が $10\mu\text{m}$ であるチェーン数(ビアの数)1万個のビアチェーンの各試料を、 $150^\circ\text{C}$ で1000時間保管した後の不良率を示している。

#### 【0117】

各試料の不良は、集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)による試料加工と、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Spectroscopy: TEM)による観察の結果、上記特許文献1で報告されている接続孔の下の下層配線部4aでのストレスマイグレーションによるボイド形成による断線であることが確認できた。

#### 【0118】

比較例の試料では、オープン不良が顕著であり、保管時間とともに不良率は増加した。また、比較例の試料の不良部においては、Cuの粒界が存在していることが確認できた。

#### 【0119】

一方、実施例の試料では、不良が大幅に改善されている。 $150^\circ\text{C}$ で1000時間保管したときの実施例の不良発生率は、比較例に比べて約40分の1に抑制された。さらに、製造工程を最適化することによって、1000時間保管後でも不良発生を完全に抑制できた。

#### 【0120】

図12は、接続孔(接続ビア)のエレクトロマイグレーション耐性の試験結果を示している。具体的には、故障時間に対する累積した故障確率を示す。 $300^\circ\text{C}$ で、電流密度が $3.2\text{MA}/\text{cm}^2$ の条件で試験を行い、抵抗率上昇3%を不良の判断基準とした。実施例の試料は、比較例の試料と比較して、2倍以上のエ

レトロマイグレーション耐性があることが確認できた。

#### 【0121】

実施例においては、TiをCu結晶粒界に導入することで、粒界を介したCuの拡散を抑制できるために、ストレスマイグレーション耐性、およびエレクトロマイグレーション耐性が向上したと考えられる。

#### 【0122】

図13は、抵抗率の変化をプロットしたものである。この抵抗率の測定に用いた試料は、SiO<sub>2</sub>絶縁膜1a上にTa/TaNバリアメタル膜3aを形成し、さらに700nmのCu層を形成し、20nmのTi添加元素層5aを形成した他は、上記実施例の手順と同様に作製したベタ膜試料である。なお、ベタ膜試料には配線孔、配線溝は形成していない。図13には、試料1、試料2、試料3の3つの試料について各製造段階での抵抗率を示している。ただし、試料1はCu成膜後Ti成膜前に熱処理を行っていないものであり、試料2はCu成膜後Ti成膜前に窒素雰囲気中200℃30分間のCu多結晶化のための熱処理を行ったものであり、試料3は窒素雰囲気中350℃30分間のCu多結晶化のための熱処理を行ったものである。

#### 【0123】

Cu成膜後の熱処理を十分に行った試料3におけるCu多結晶化のための熱処理後の抵抗率と比べて、Tiを成膜後に350℃30分間のTiを拡散させるための熱処理を行った後の抵抗率上昇は、いずれの試料でも3%未満に抑制された。このようにCu表面からのTi添加による抵抗率の上昇は極めて小さい。これは、表面から添加したTiがCu結晶粒界に沿って拡散し、Cuバルク中には殆ど混入しないためである。

#### 【0124】

図14は、上述の作製されたベタ膜試料において、二次イオン質量分析(SIMS)により、Cu中のTi、Cu、Nの分布を測定した結果を示す。図14のグラフの横軸は、ベタ膜試料の深さを示す。また、図14のグラフの縦軸は、SIMSで測定した二次イオン強度を示し、原子の個数に対応している。

#### 【0125】

Cu結晶中で深さ方向に様な濃度のTiが検出されている。バルクCu中のTiの拡散係数は350℃程度の温度領域では大きくないため、バルクCu中をTiが拡散して図14のような様な分布が形成されたとは考え難く、Tiは結晶粒界を介してCu底部にまで様に拡散し、添加されていると考えられる。従って、TiはバルクCu中にはほとんど混入せず、粒界に局在していると考えられる。

#### 【0126】

図15は、添加元素と熱処理の違いによる抵抗率の関係を示す。この抵抗率の測定に用いた試料は、SiO<sub>2</sub>絶縁膜1a上にTa/TaNバリアメタル膜3aを形成し、さらに300nmのCu層を形成し、Ni添加元素層5aを形成した他は、上記実施例の手順と同様に作製したベタ膜試料である。なお、ベタ膜試料には配線孔、配線溝は形成していない。なお、添加元素層の膜厚は、添加元素NiがCu中に様に拡散したときにCu中のNi濃度が3 atomic %になるように設定した。Niは、スパッタリングにより成膜した。

#### 【0127】

同様にして、添加元素Niの代わりにSn、Cr、Coの各添加元素をそれぞれ成膜して各ベタ膜試料を作製した。図15には、添加元素がNi、Sn、Cr、Coである各ベタ膜試料について、添加元素層成膜後、窒素雰囲気中350℃30分間の熱処理後、窒素雰囲気中400℃30分の熱処理後の、各段階における抵抗率を示す。

#### 【0128】

また、図15には、比較のために、添加元素濃度が1 atomic %となるCuの抵抗率の値を示した。なお、この値は、非特許文献3（シー・キッテル(C. Kittel)著、堂山昌男監訳、「固体の量子論」、丸善株式会社、1972年発行、P338）から抜粋した値である。

#### 【0129】

この結果、Cu中に固溶しやすいSn、Niに関しては、熱処理温度の上昇に伴い、抵抗率の上昇が見られた。特にSnに関しては、400℃の温度で熱処理をしたときに、Cu中に1 atomic %で様に混入した場合以上の抵抗率の



上昇がみられた。これに対して、Cu中への固溶限が低く析出型の合金を形成するCr、Coに関しては、熱処理温度の上昇に伴い、殆ど抵抗率の上昇はみられない。Cr、Coのように、Cu中に固溶しやすい添加元素を用いた場合には、Cu表面から添加させても抵抗率は上昇する。したがって、Cu表面から添加する元素としてはCu中への固溶限が低い析出型の元素が好ましい。

#### 【0130】

(変形形態)

以上説明した半導体装置の配線用金属及びその製造方法においては、以下のような変形形態としてもよい。

#### 【0131】

上記の実施形態においては、下層配線と上層配線を同一の方法で形成することができるとしているが、下層配線と上層配線を上記の各実施形態を組み合わせる異なった方法により形成してもよい。

#### 【0132】

絶縁膜1の構成材料としては、SiO<sub>2</sub>等、その他の絶縁性の材料が用いられる。絶縁膜1の構成材料としては、より誘電率の低い材料を用いることが好ましい。絶縁膜1は、プラズマCVD法等により形成される。絶縁膜1の膜厚は、特に限定されないが、絶縁膜1aは、100～3000nm程度、絶縁膜1bは、100～1000nm程度、絶縁膜1cは、100～1000nm程度、絶縁膜1dは、100～1000nm程度である。

#### 【0133】

ストッパー絶縁膜2の構成材料としては、SiC、SiN、SiCN等、絶縁性の材料が用いられる。ストッパー絶縁膜2の構成材料としては、より誘電率の低い材料を用いることが好ましい。ストッパー絶縁膜2は、プラズマCVD法等により形成される。ストッパー絶縁膜2の膜厚は、特に限定されないが、ストッパー絶縁膜2aは、10～100nm程度、ストッパー絶縁膜2bは、10～100nm程度である。また、ストッパー絶縁膜2は、配線用凹部のエッチングストッパーとして用いるが、配線用凹部を目的の形状に加工できる場合には、ストッパー絶縁膜2を用いなくてもよい。

## 【0134】

配線溝は、リソグラフィーとエッチング（異方性エッチング）等により形成される。配線溝の幅は、特に限定されないが、通常、直径50～20000nm程度とされる。

## 【0135】

バリアメタル膜3の構成材料としては、Ta、Ti、Wなどの金属、これらの窒化物、これらにSiなどを添加した3元系もしくは4元系の窒化物から選択した物質が用いられる。バリアメタル膜3は、イオン化スパッタ法、CVD法、原子層成膜法（Atomic Layer Deposition; ALD）等により形成される。バリアメタル膜3の膜厚は、特に限定されないが、バリアメタル膜3aは、5～50nm程度、バリアメタル膜3bは、5～50nm程度である。

## 【0136】

金属配線Cu4の形成方法としては、イオン化スパッタ法、CVD法、有機金属化学気相成長法（MO-CVD法）等により、Cu薄膜を形成した後、このCu薄膜を電極として電界めっき法により形成したり、MO-CVD法により形成することができる。また、Cu薄膜を形成せずに、配線溝に直接MO-CVD法でCuを埋め込むことも可能である。金属配線Cu4の膜厚は、配線溝及び配線孔を埋め込むことができる程度に形成されれば、特に限定されない。

## 【0137】

Cu結晶粒成長（Cu多結晶化）のための熱処理は、窒素、水素等の還元雰囲気の下で行われる。この熱処理は、400℃以下で行われ、好ましくは300℃以下である。なお、この熱処理の工程はなくてもよい。

## 【0138】

添加元素層5の構成材料としては、Ti、Zr、Hf、Cr、Co、Al、Sn、Mg、Ag等が用いられる。添加元素層5は、スパッタリング等により形成される。添加元素層5の膜厚は、特に限定されないが、添加元素層5aは、5～100nm程度、添加元素層5bは、5～100nm程度である。

## 【0139】

添加元素層 5 から C u 4 中に添加元素を拡散させるための熱処理は、窒素等の雰囲気下で行われる。この熱処理は、3 0 0 ~ 5 0 0 ℃程度の温度条件下、1 0 分 ~ 1 時間行われる。

#### 【0 1 4 0】

余剰な添加元素層 5 の除去は、フッ酸によるウェットエッチング、CMP 等により行われる。

#### 【0 1 4 1】

余剰な C u 4、余剰なバリアメタル膜 3 の除去は、CMP 等により行われる。

#### 【0 1 4 2】

バリア絶縁膜 8 の構成材料としては、S i C N、S i C、S i N 等、C u に対してバリア性を有する絶縁性の材料が用いられる。バリア絶縁膜 8 は、プラズマ C V D 法等により形成される。バリア絶縁膜 8 の膜厚は、特に限定されないが、バリア絶縁膜 8 a は、2 0 ~ 1 0 0 n m 程度、バリア絶縁膜 8 b は、2 0 ~ 1 0 0 n m 程度である。

#### 【0 1 4 3】

配線孔は、リソグラフィーと異方性ドライエッチング等により形成される。配線孔の幅は、特に限定されないが、通常、直径 5 0 ~ 1 0 0 0 n m 程度とされる。

#### 【0 1 4 4】

カバー絶縁膜 9 の構成材料としては、S i O<sub>2</sub> 等、その他の絶縁性の材料が用いられる。カバー絶縁膜 9 は、プラズマ C V D 法等により形成される。カバー絶縁膜 9 の膜厚は、特に限定されないが、カバー絶縁膜 9 は、1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 n m 程度である。

#### 【0 1 4 5】

以上の実施形態および実施例においては、半導体素子が形成された基板上に、C u を主成分とする多結晶と C u 以外の添加元素とを含有する配線用金属からなる金属配線を形成した半導体装置を例に説明した。本発明においては、上述の構造を有する配線用金属、および上述の各製造方法により製造された配線用金属は、半導体装置のみならず、その他の用途における配線用の金属材料としても用い

られる。

#### 【0146】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の配線用金属によれば、配線用金属のSM、EMの拡散経路となっているCu結晶粒界および結晶粒界近傍に高濃度に添加元素を導入することにより、Cu結晶粒界に沿ったCuのマイグレーションを抑制でき、配線用金属の信頼性を向上できる。さらに、この発明により、配線遅延が改善され、高性能である配線用金属を提供することができる。

#### 【0147】

また、上記本発明によれば、Cuを主成分とした配線用金属中に、Cu中の固溶限が1 atomic %以下で、Cu結晶粒界での拡散係数が大きい所定の元素を添加するので、上記したCu結晶粒界および結晶粒界近傍に、高濃度に添加元素を導入することができる。そのため、Cu結晶粒界に沿ったCuのマイグレーションを抑制でき、配線用金属の信頼性を向上できる。

#### 【0148】

また、上記本発明によれば、SM、EMの拡散経路となっているCu結晶粒界および結晶粒界近傍（Cu結晶粒の最表面）に、安定な金属間化合物や金属酸化物を形成することで、Cu結晶粒界に沿ったCuのマイグレーションを抑制でき、配線用金属中のCuの酸化を防止して、配線用金属の信頼性を向上できる。

#### 【0149】

また、上記本発明によれば、SM、EMの拡散経路となっているCu結晶粒界および結晶粒界近傍に高濃度に添加元素を導入し、一方、結晶粒内部には0.1原子%以下の極微量の添加元素を含有している構成とすることにより、Cu結晶粒界に沿ったCuのマイグレーションを抑制でき、配線用金属の信頼性を向上できる。

#### 【0150】

本発明の半導体装置によれば、半導体装置の金属配線のSM、EMの拡散経路となっているCu結晶粒界および結晶粒界近傍に、高濃度に添加元素を導入することにより、Cu結晶粒界に沿ったCuのマイグレーションを抑制でき、金属配

線の信頼性を向上した半導体装置を提供できる。さらに、この発明により、配線遅延が改善され、高性能である金属配線を有する半導体装置を提供することができる。

#### 【0151】

本発明の配線用金属の製造方法によれば、Cu多結晶形成工程でCu結晶粒を成長させ、そのCu多結晶に添加元素を導入するため、添加元素を数%混入したスパッタターゲットを用いてCu合金シード層を成膜した場合にみられるような、熱処理での添加元素の影響によるCuの粒成長の抑制が起こらない。また、バルクCu中には添加元素がほとんど存在しないため、添加元素によるバルクCu中の電子散乱が抑制され、Cu配線の抵抗を低減できる。この結果、配線遅延が改善され、高性能で、かつSM耐性およびEM耐性に優れた、信頼性の高い配線用金属を提供することができる。

#### 【0152】

また、上記本発明によれば、添加元素層形成工程及び添加元素拡散工程を同時に行うことにより、工程を省略して、配線用金属の製造を簡略化することができる。

#### 【0153】

また、上記本発明によれば、Cuを主成分とした配線用金属中に、Cu中の固溶限が1 atomic %以下で、Cu結晶粒界での拡散係数が大きい所定の元素を添加するので、Cu結晶粒界および結晶粒界近傍に、高濃度に添加元素を導入することができる。そのため、Cu結晶粒界に沿ったCuのマイグレーションを抑制でき、配線用金属の信頼性を向上できる。

#### 【0154】

本発明の半導体装置の製造方法によれば、Cu多結晶形成工程でCu結晶粒を成長させ、そのCu多結晶に添加元素を導入するため、添加元素を数%混入したスパッタターゲットを用いてCu合金シード層を成膜した場合にみられるような、熱処理での添加元素の影響によるCu結晶粒成長の抑制が起こらない。また、バルクCu中には添加元素がほとんど存在しないため、添加元素によるバルクCu中の電子散乱が抑制され、半導体装置のCu配線の抵抗を低減できる。この結

果、配線遅延が改善され、高性能で、かつSM耐性およびEM耐性に優れた、信頼性の高い金属配線を有する半導体装置を提供することができる。

#### 【0155】

また、上記本発明によれば、Cuを埋め込んだ後に上層より添加元素を導入する（Cu中に拡散させる）ため、スパッタターゲットを用いてCu合金シード層を成膜し、配線溝および配線孔をCuで埋め込む場合にみられるような、各溝や各孔でCuの埋め込み性が異なることによる添加元素の濃度の差が生じ難くなる。その結果、Cu配線の抵抗率が配線溝の幅によってばらつくことがなくなる。

#### 【0156】

また、上記本発明によれば、Cuと絶縁膜との間にバリアメタル膜を設けるため、Cuが絶縁膜中に拡散すること、およびCuの腐食を防止することができる。

#### 【0157】

また、上記本発明によれば、余剰Cu除去工程の前に、添加元素層形成工程、添加元素拡散工程、および、余剰添加元素除去工程を行うことにより、Cu結晶粒界および結晶粒界近傍に、Cuと添加元素との安定な金属間化合物が形成されることにより、EM耐性、SM耐性が向上し、半導体装置の金属配線の信頼性が高まる。

#### 【0158】

また、上記本発明によれば、余剰Cu除去工程の後に、添加元素層形成工程、添加元素拡散工程、および、余剰添加元素除去工程を行うことにより、配線用金属であるCuの上に形成される層と接するCu結晶粒表面に、Cuと添加元素との安定な金属間化合物が形成されることとなり、配線用金属であるCuと上層との密着性が向上し、半導体装置の金属配線の信頼性が高まる。

#### 【0159】

上記本発明によれば、添加元素層形成工程及び添加元素拡散工程を同時に行うことにより、工程を省略して、半導体装置の製造を簡略化することができる。

#### 【0160】

上記本発明によれば、Cuを主成分とした半導体装置の金属配線中に、Cu中

の固溶限が 1 a t o m i c % 以下で、C u 結晶粒界における拡散係数が大きい所定の元素を添加するので、C u 結晶粒界および結晶粒界近傍に、高濃度に添加元素を導入することができる。そのため、C u 結晶粒界に沿った C u のマイグレーションを抑制でき、半導体装置の金属配線の信頼性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 実施形態における半導体装置の断面図である。

【図 2】

本発明の第 1 実施形態における半導体装置の製造方法を説明する断面図である。

【図 3】

本発明の第 2 実施形態における半導体装置の断面図である。

【図 4】

本発明の第 2 実施形態における半導体装置の製造方法を説明する断面図である。

【図 5】

本発明の第 3 実施形態における半導体装置の断面図である。

【図 6】

本発明の第 3 実施形態における半導体装置の製造方法を説明する断面図である。

【図 7】

本発明の実施例における半導体装置の製造方法における前段工程を説明する断面図である。

【図 8】

本発明の実施例における半導体装置の製造方法における後段工程を説明する断面図である。

【図 9】

従来技術における半導体装置の製造方法を説明する断面図である。

【図 10】

従来の技術における半導体装置の製造方法の他の例を説明する断面図である。

【図 1 1】

実施例及び比較例により作製されたビアチェーンの保管時間と相対不良率の関係を説明するグラフである。

【図 1 2】

実施例及び比較例により作製されたビアチェーンの接続孔のエレクトロマイグレーション耐性を累積時間と累積故障確率の関係により示すグラフである。

【図 1 3】

実施例のベタ膜試料における C u 層成膜後の熱処理の違いによる C u 配線の抵抗率の変化を示すグラフである。

【図 1 4】

実施例のベタ膜試料におけるバリアメタル膜、C u 層、添加元素層の T i 、C u 、N の分布を示すグラフである。

【図 1 5】

実施例のベタ膜試料における添加元素の違い、添加元素層成膜後の熱処理の違いによる C u 配線の抵抗率の変化を示すグラフである。

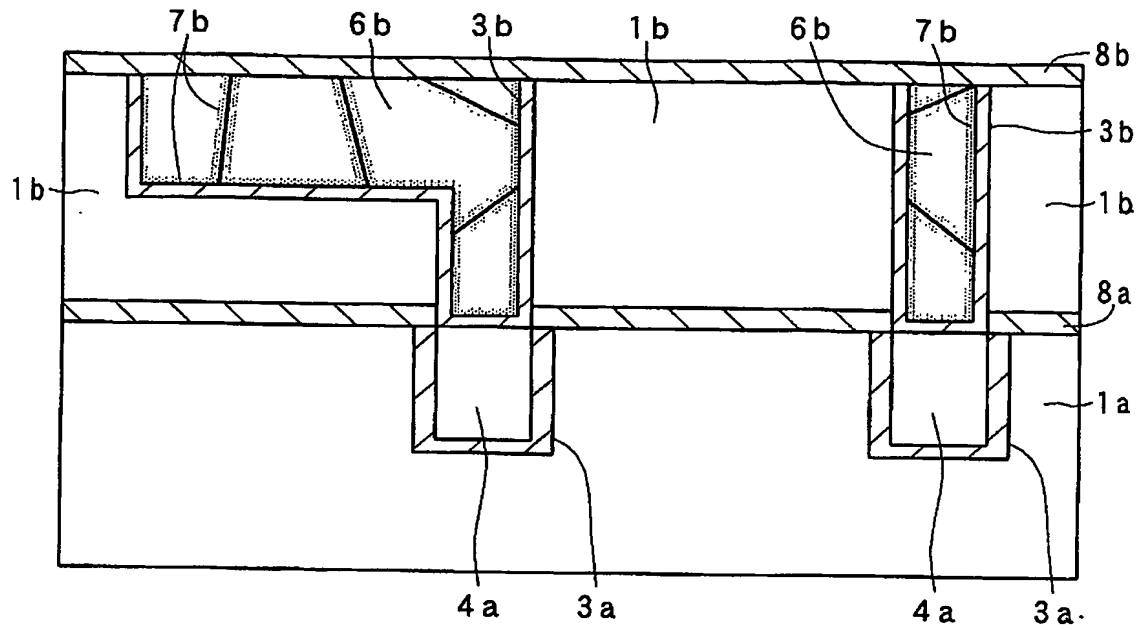
【符号の説明】

- 1 a、1 b、1 c、1 d…絶縁膜
- 2 a、2 b…ストッパー絶縁膜
- 3 a、3 b…バリアメタル膜
- 4 a、4 b…C u 層
- 5 a、5 b…C u への添加元素層
- 6 a、6 b、6 c…バルク C u （結晶粒内部）
- 7 a、7 b、7 c…C u 結晶粒界および C u 以外の層との界面
- 8 a、8 b…バリア絶縁膜
- 9…カバー絶縁膜
- 1 0 b…シード層

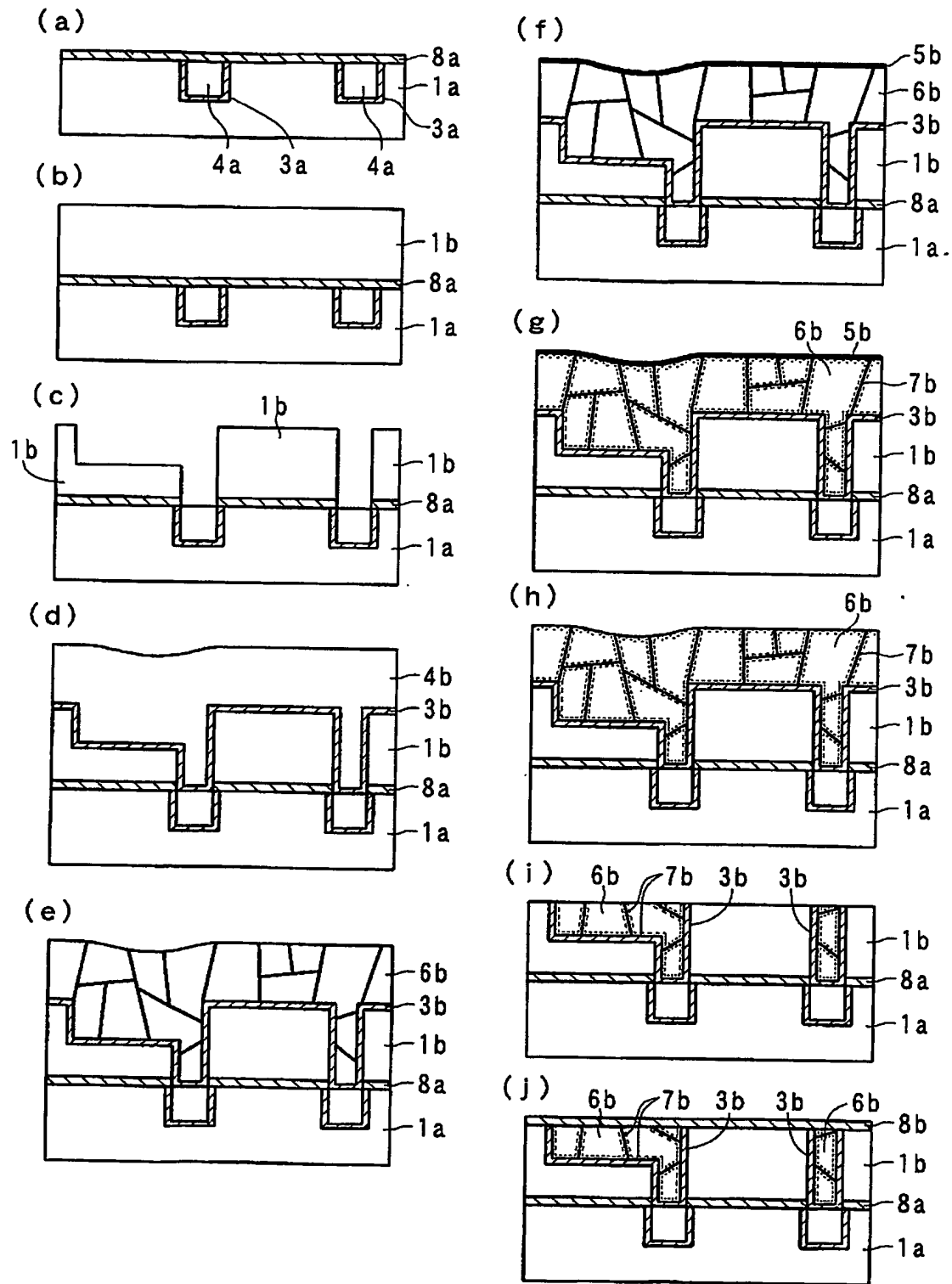


【書類名】 図面

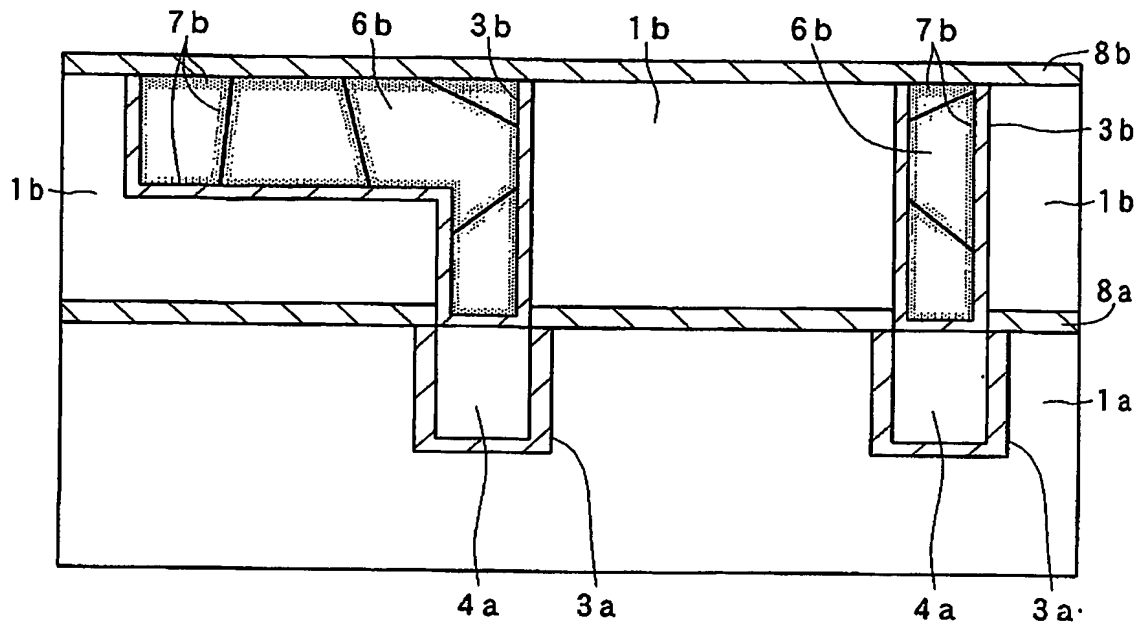
【図 1】



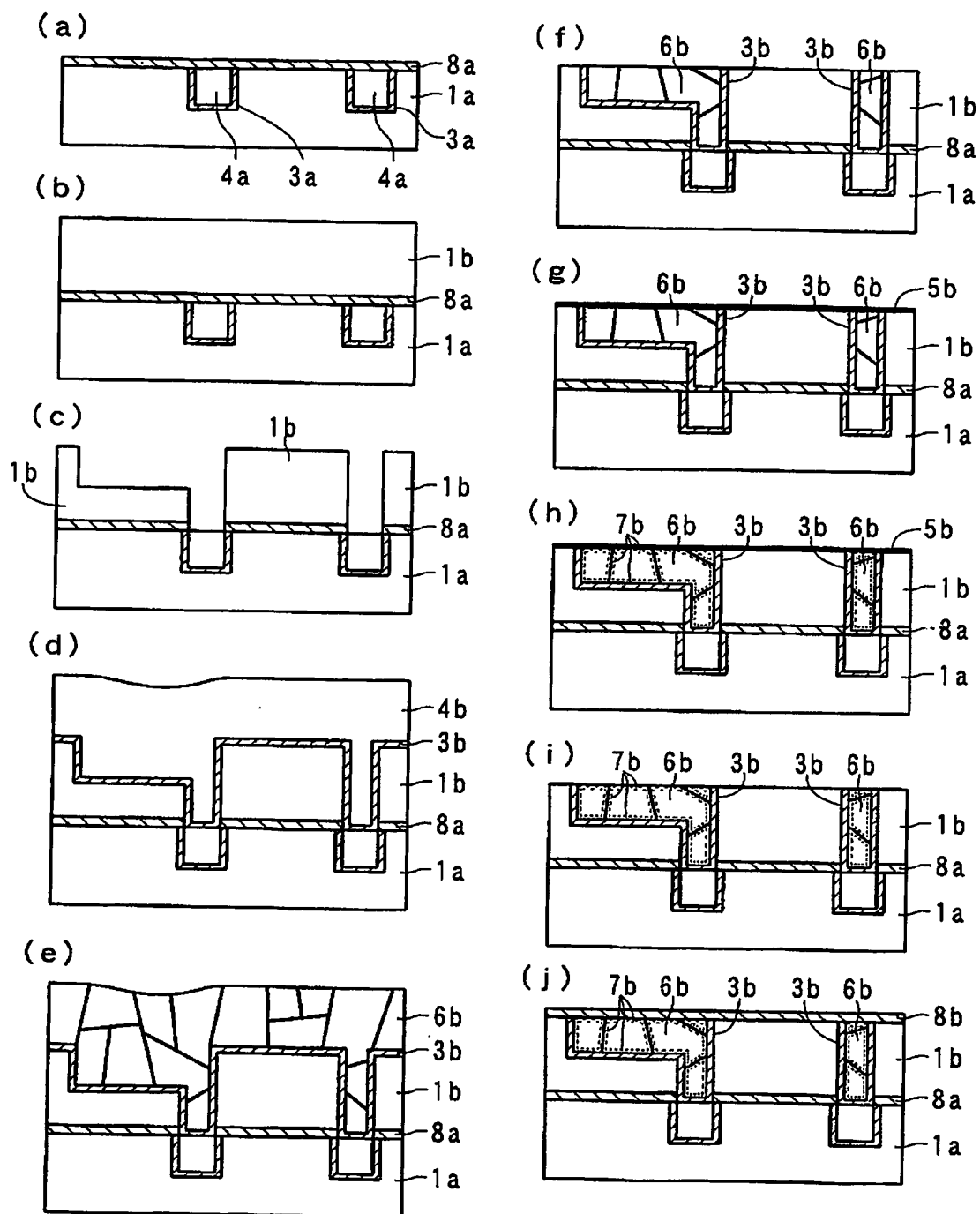
【図 2】



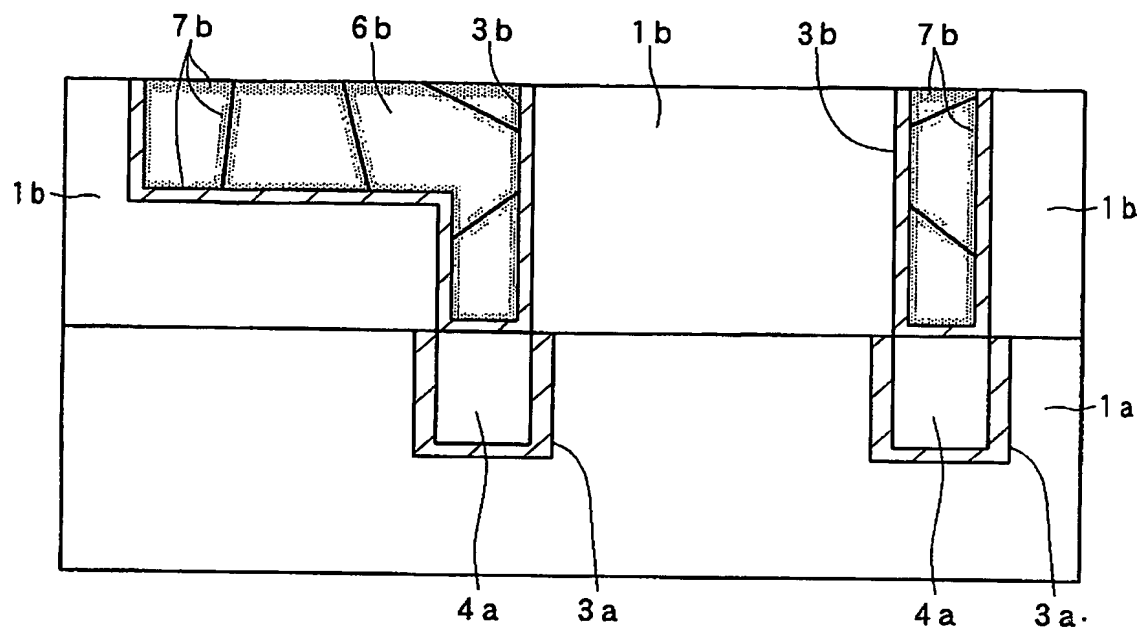
【図 3】



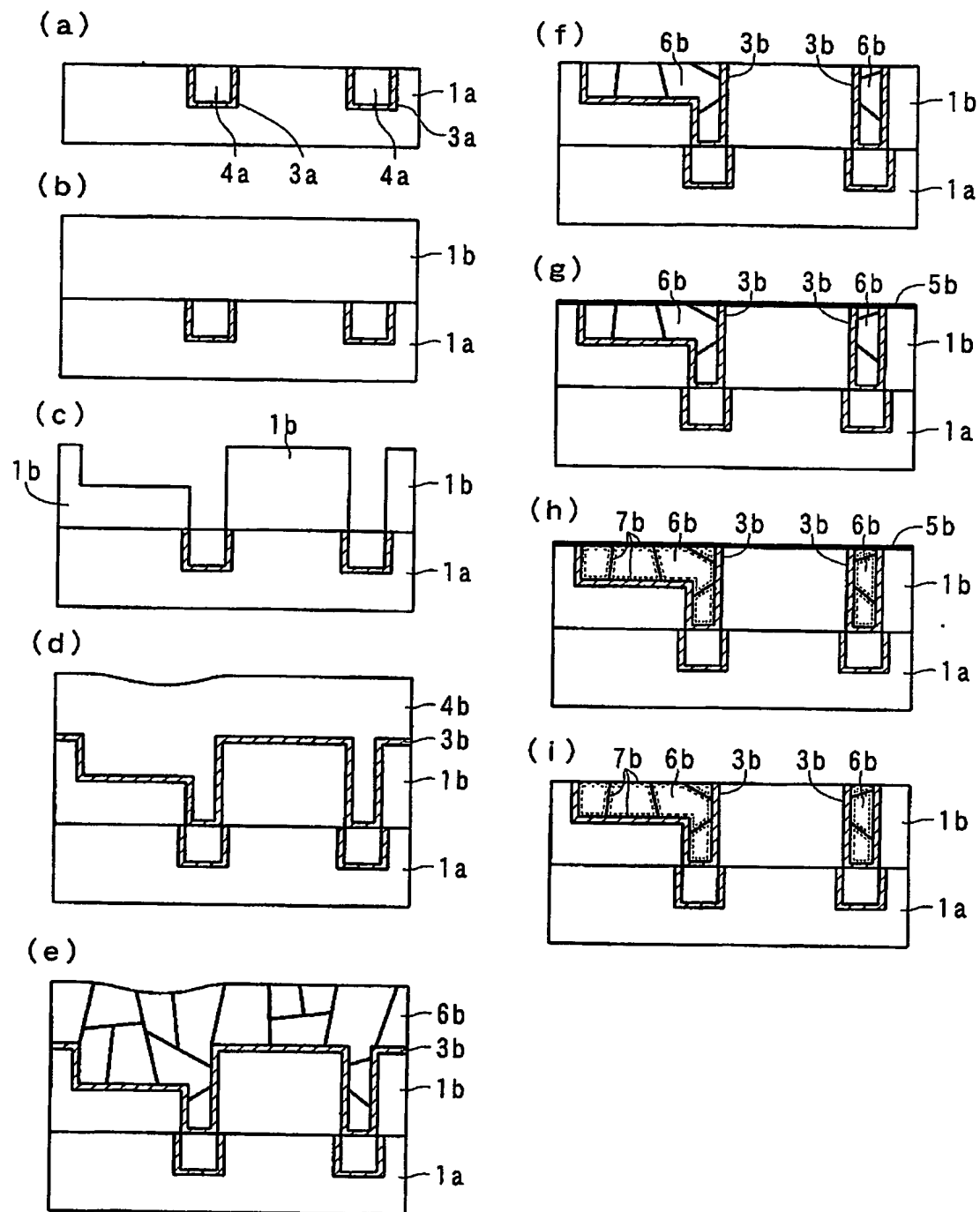
【図 4】



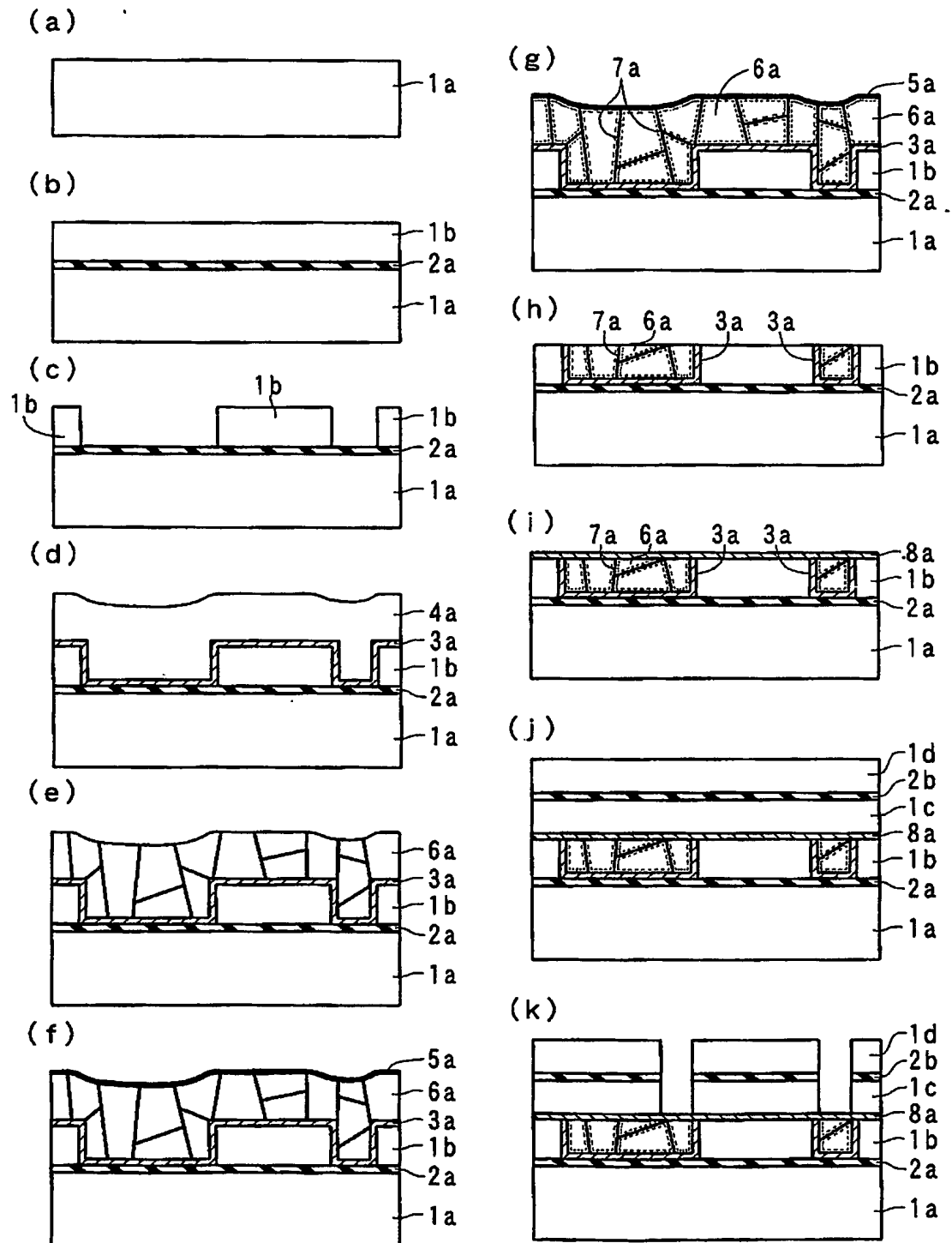
【図 5】



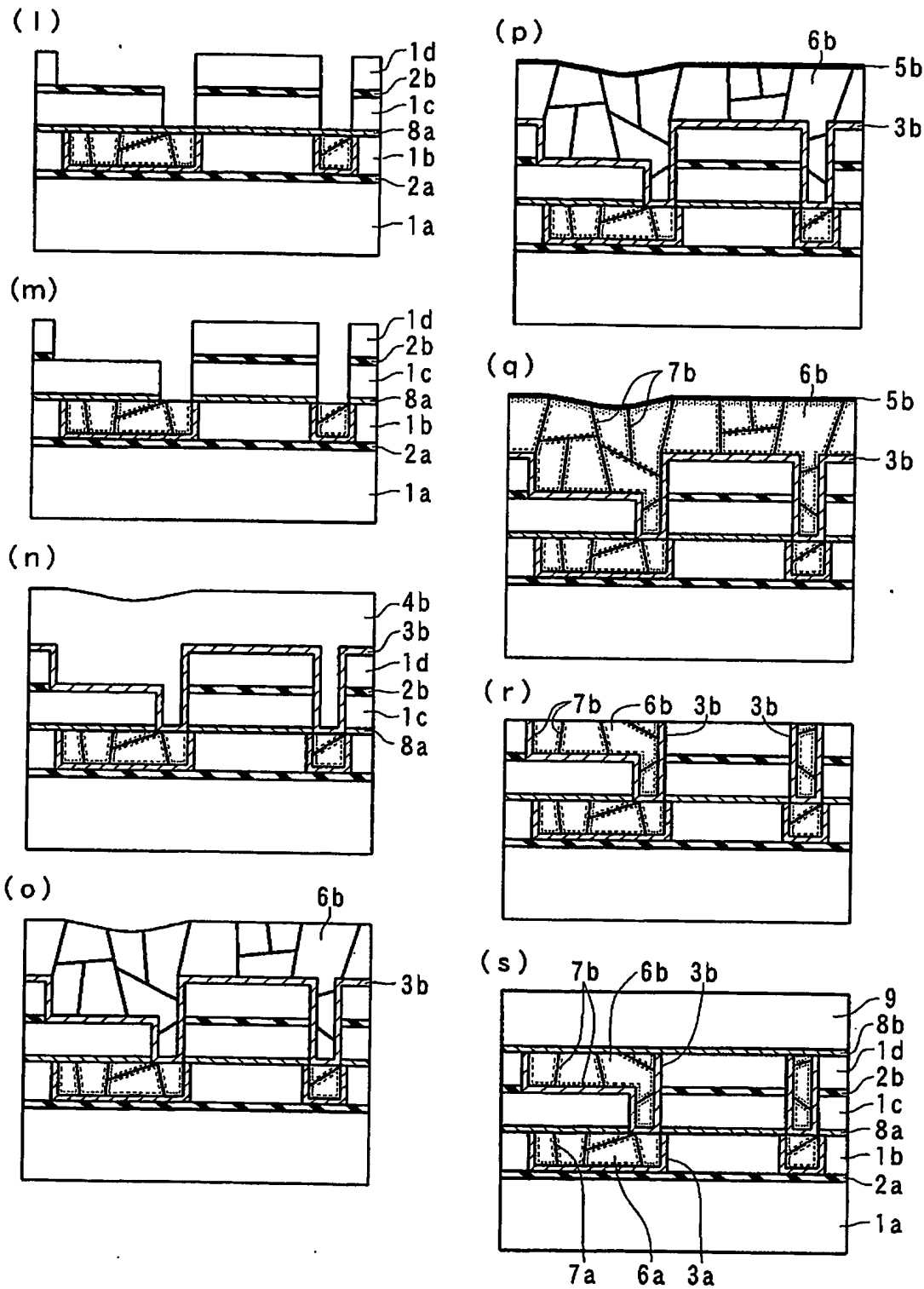
【図 6】



【図 7】

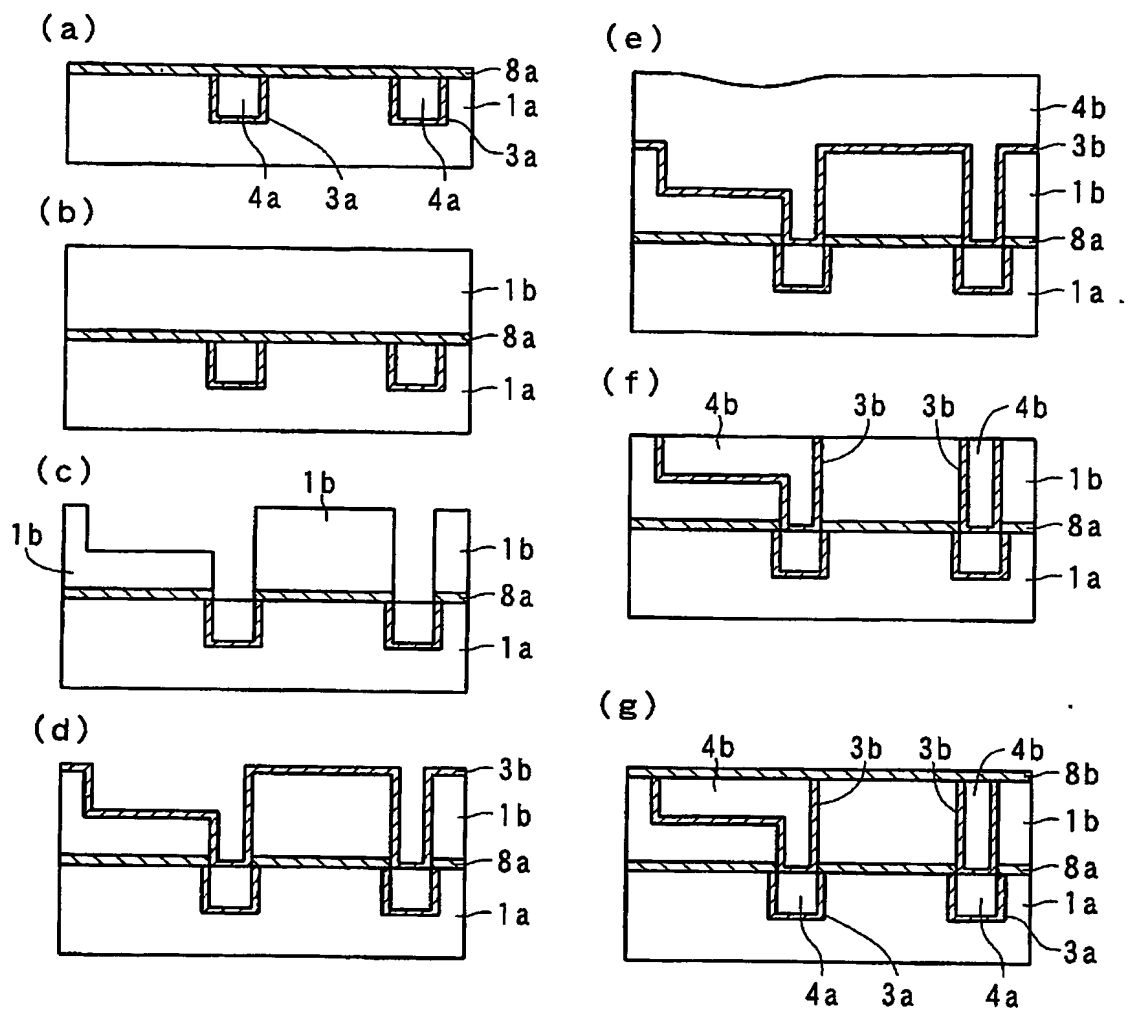


【図 8】

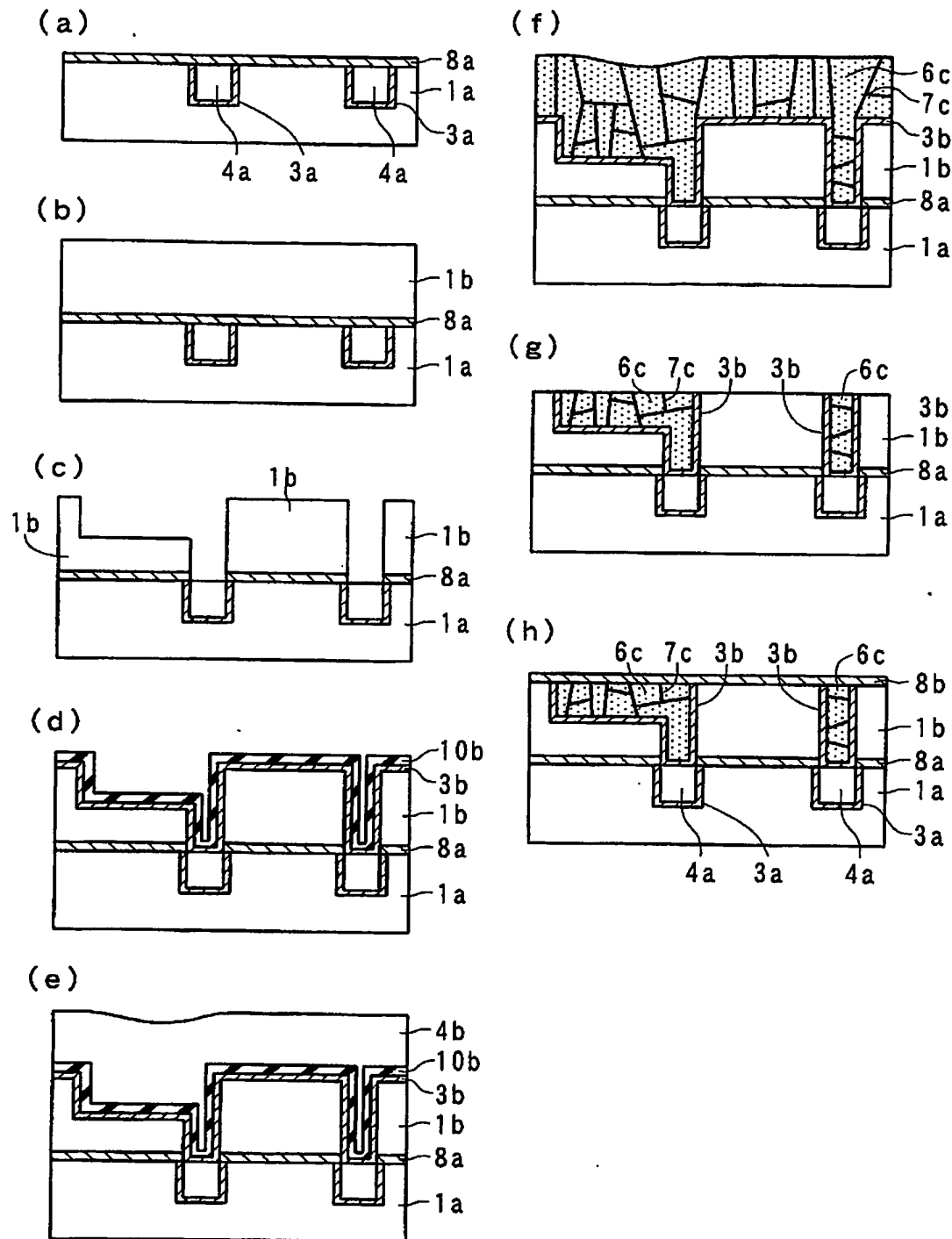




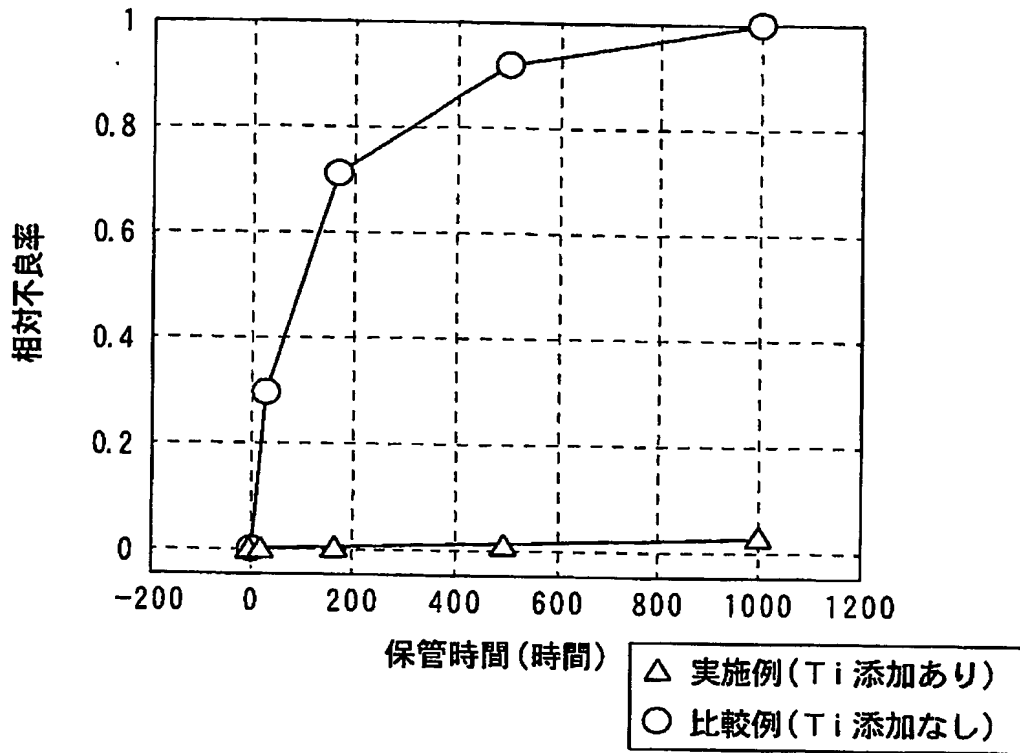
【図 9】



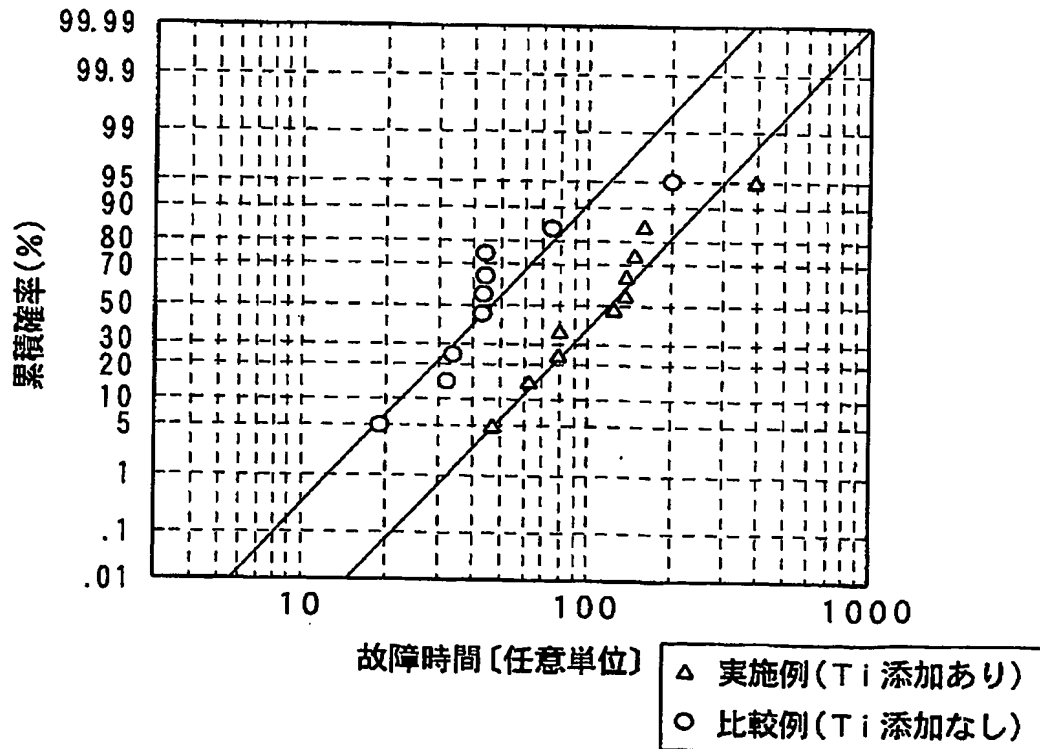
【図 10】



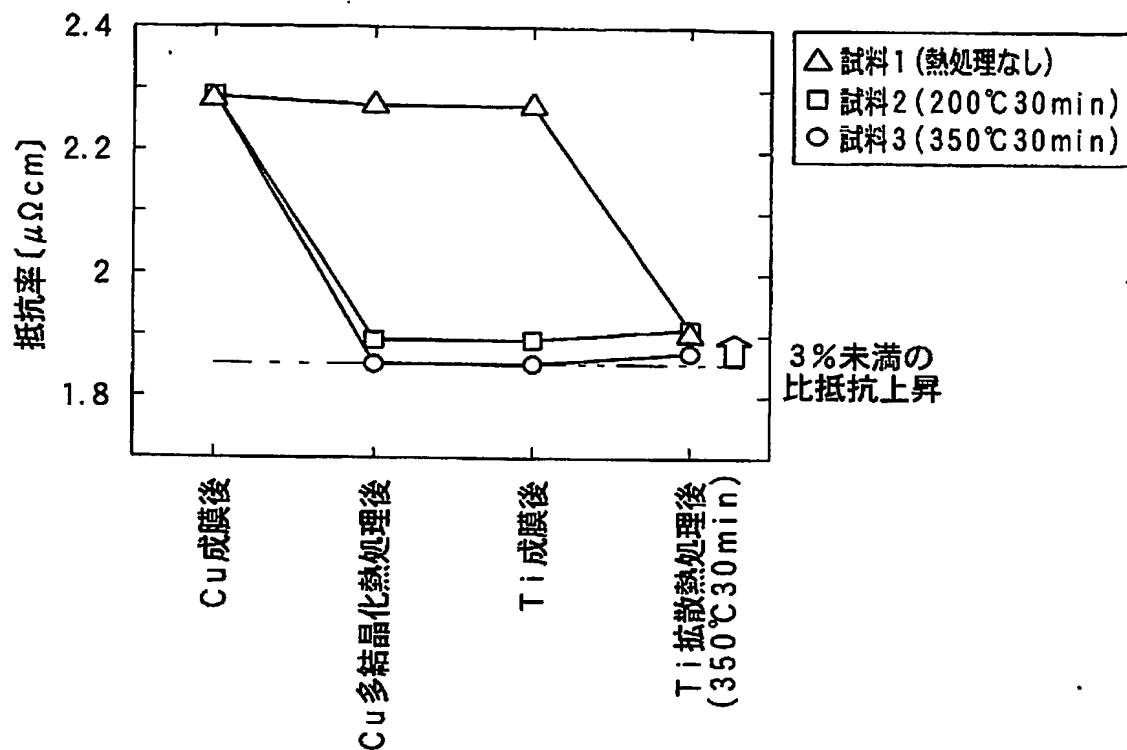
【図 1 1】



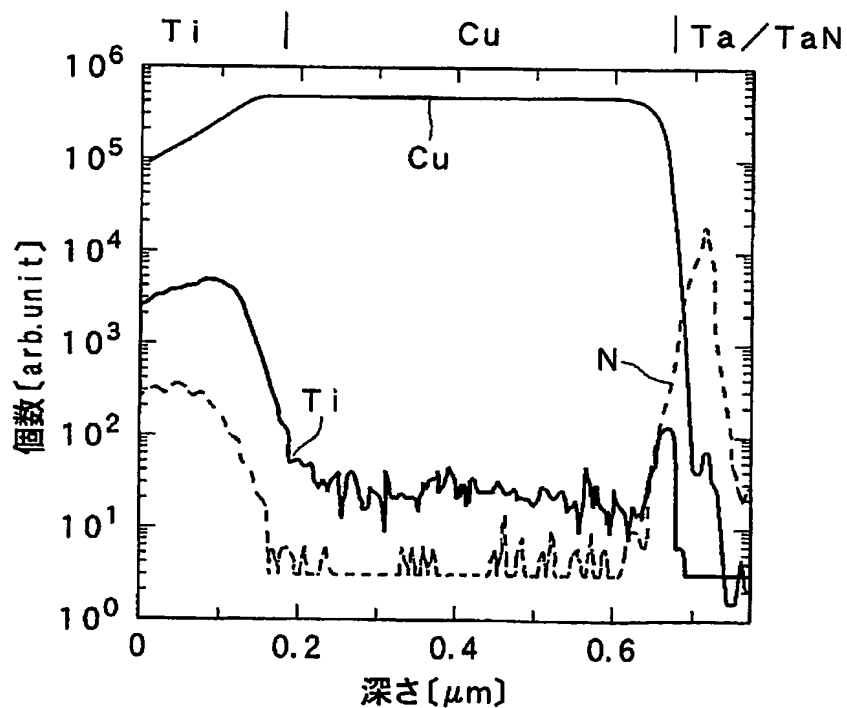
【図 1 2】



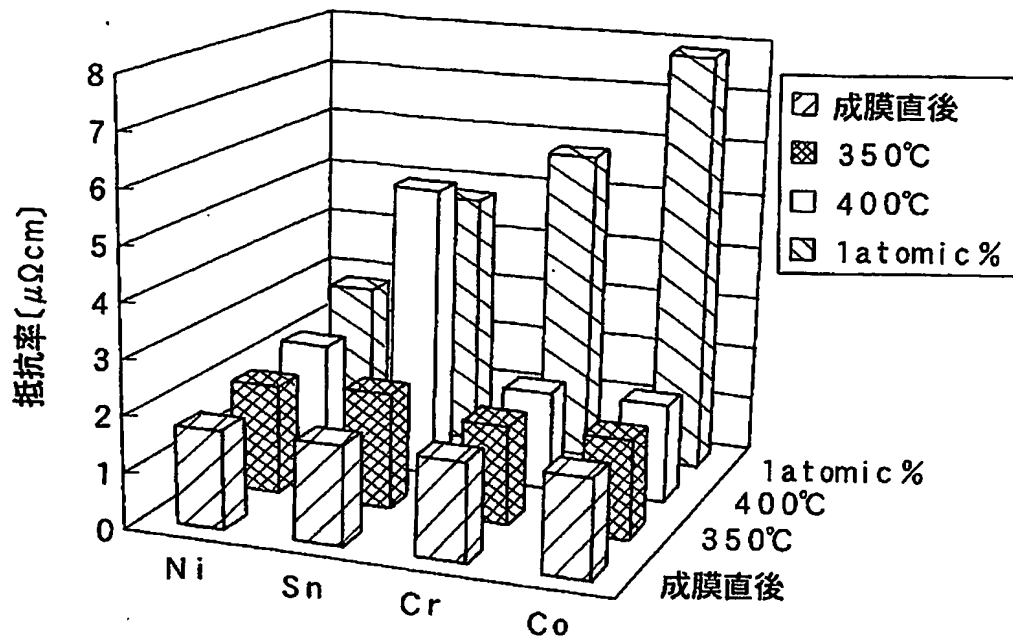
【図 13】



【図 14】



【図 15】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 配線遅延を改善し、高性能で、かつSM（ストレスマイグレーション）耐性およびEM（エレクトロマイグレーション）耐性に優れた、信頼性の高い配線用金属、この配線用金属を用いた半導体装置、およびこれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 銅（Cu）を主成分とする多結晶とCu以外の添加元素とを含有する配線用金属であって、添加元素の濃度が、Cu多結晶を構成する結晶粒の結晶粒界および結晶粒界近傍において、その結晶粒内部よりも大きい配線用金属により、上記課題を解決する。添加元素は、Ti、Zr、Hf、Cr、Co、Al、Sn、Ni、MgおよびAgのいずれか1以上の元素であることが好ましい。この配線用金属は、Cu多結晶を形成し、そのCu上面に添加元素の層を形成し、この添加元素をCu中に拡散させることにより製造される。この配線用金属は、半導体装置に形成される金属配線として好適に用いられる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 5 6 2 9 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 2 3 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

氏 名

日本電気株式会社